

Equilibrio iónico

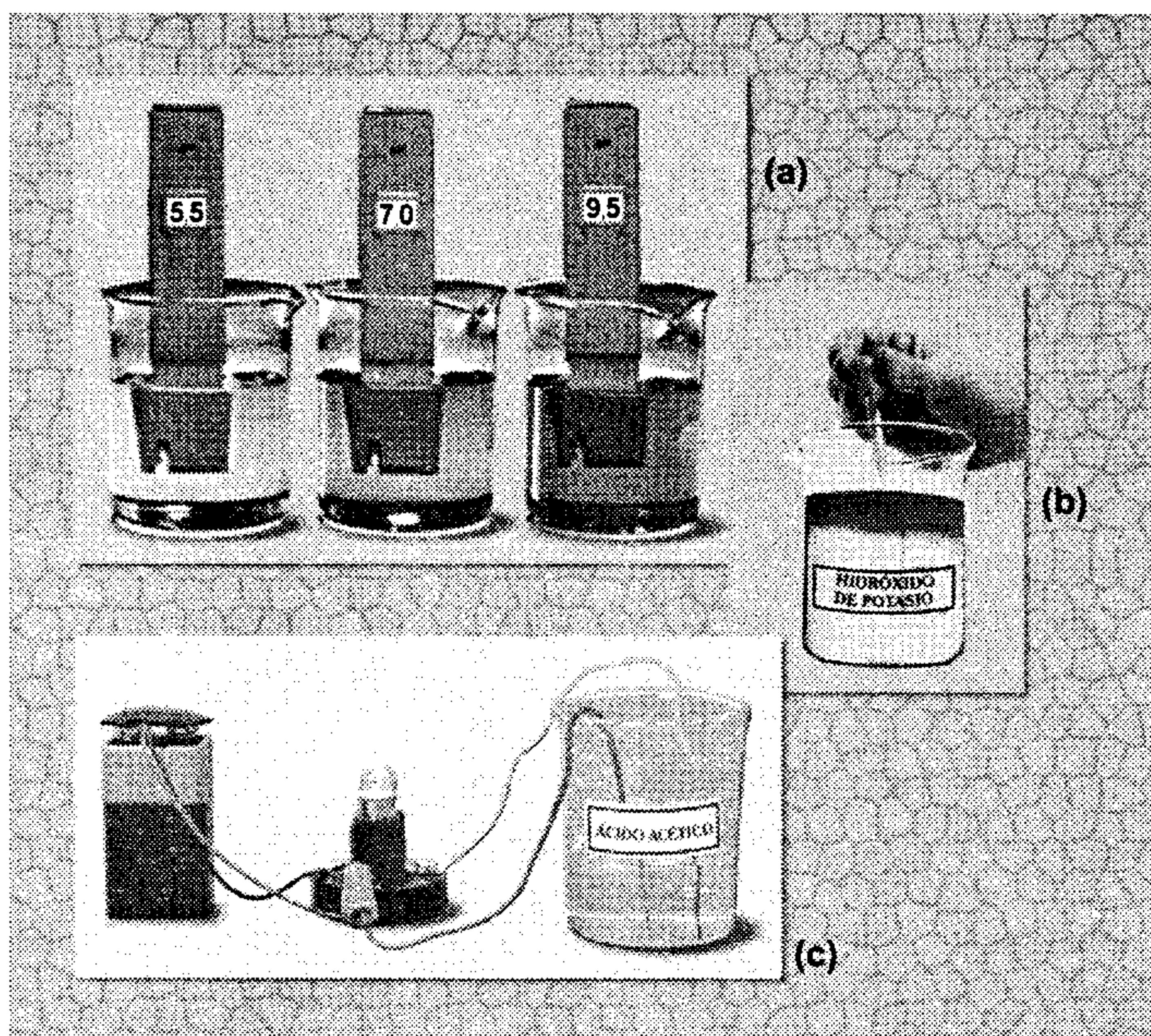


Fig. (a) En la solución acuosa de una sal se puede producir la hidrólisis de sus iones con lo cual el pH del agua cambiará. **Fig. (b)** La fenolftaleína es un indicador colorímetro usado en la determinación del carácter ácido-base de una solución. Al agregar unas gotas en la solución KOH cambia de incoloro a rojo grosella debido a la presencia de los iones OH de la solución. **Fig. (c)** El ácido acético es un electrolito que en solución acuosa se ioniza parcialmente, es decir, genera pocos iones, según $\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{ac})} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^{-}_{(\text{ac})} + \text{H}^{+}_{(\text{ac})}$, por lo cual su conductividad eléctrica es baja. Esto se evidencia en la baja intensidad de la luz que emite el foco.

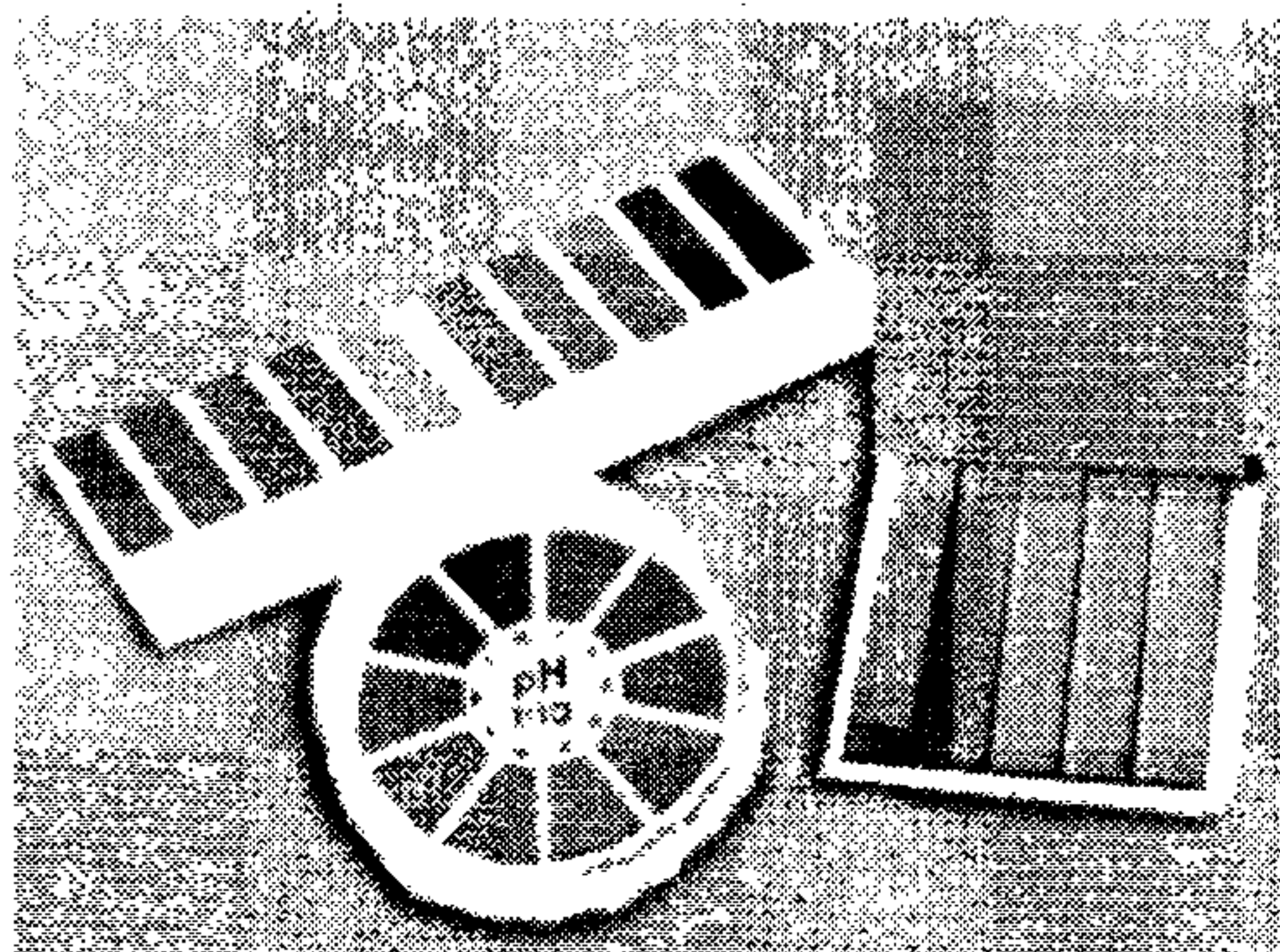
INDICADORES CALORIMÉTRICOS ÁCIDO-BASE

En el laboratorio nos encontramos con diversos compuestos y soluciones acuosas, los cuales van a tener diversas propiedades o características como color, olor, sabor, pH , etc.

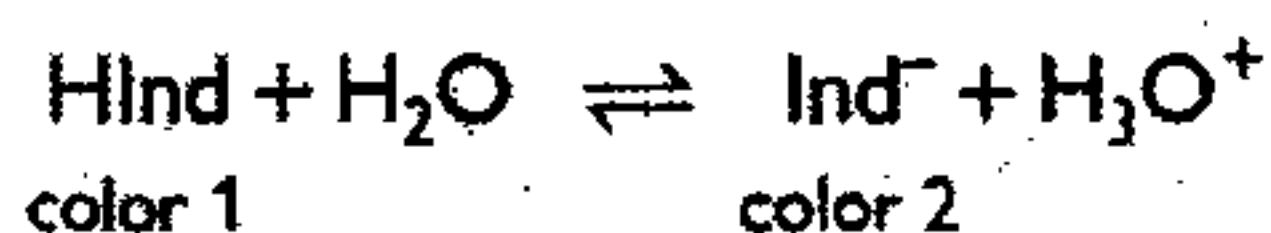
¿Cómo determinar el carácter ácido o básico de una solución? Una reacción química común en el laboratorio es la neutralización ácido-base. **¿Cómo saber si esta reacción ha culminado?**

Para responder estas preguntas debemos conocer a los indicadores colorimétricos.

¿Qué es un indicador? Son sustancias químicas naturales o sintéticas (generalmente orgánicas) que cambian de color en respuesta a la naturaleza de su medio químico, debido a que su par conjugado ($HInd$ y Ind^-) tiene diferente coloración.



Los indicadores son sustancias usadas para determinar en forma aproximada el pH de una solución. En la figura se observa el indicador universal.



Los indicadores también se utilizan para obtener información sobre el grado de acidez o pH de una sustancia, o sobre el estado de una reacción química en disolución que se está valorando (neutralización).

¿Cómo se obtiene un indicador? Uno de los indicadores más antiguos es el tornasol, que es extraído de un líquen. Los líquenes son organismos curiosos que, aunque parecen plantas individuales, representan, en realidad, una combinación íntima de un alga con un hongo. Este hongo produce pigmentos de color, uno de ellos, la orcina, utilizada para teñir lanas, y otro, el tornasol que es ampliamente utilizado en los laboratorios como indicador ácido-base. El tornasol en medio ácido es de color rojo ($HInd$), mientras que en medio básico es de color azul (Ind^-).

Otros indicadores son extraídos de vegetales y pueden ser preparados en forma casera, por ejemplo, de la lombarda, parecida al repollo, se puede extraer un indicador que en medio ácido es rojo ($HInd$) y en medio básico es verde (Ind^-).

El indicador universal es una mezcla de indicadores que permite determinar el pH de una disolución, para lo cual se cuenta con una cartilla en donde se observa el color que toma el indicador según el pH de la solución o reacción química analizada.

Otros indicadores son la alizarina, el rojo de metilo, fenolftaleína, etc. cada uno de ellos es útil en un intervalo particular de acidez o para un cierto tipo de reacción química.

Equilibrio iónico

OBJETIVOS

- Interpretar la disociación o ionización de ácidos débiles, bases débiles.
- Comparar el grado de acidez y basicidad de las sustancias según la concentración de iones hidronio H_3O^+ e iones hidróxido OH^- .
- Interpretar la constante de ionización: K_a y K_b para electrolitos débiles y K_w para el agua pura.
- Reconocer las sales oxisales o haloideas que se hidrolizan.
- Comprender la importancia de una solución tampón o amortiguadora.

INTRODUCCIÓN

Tal como se estudió en el capítulo de equilibrio químico, muchas reacciones se detienen antes de completarse. Existen reacciones, principalmente en solución acuosa, que al llegar al equilibrio presentan iones, esto indica que la sustancia inicial se ioniza o disocia parcialmente. Los ácidos y las bases estudiados en el capítulo anterior sufren este tipo de reacción y con esto se puede explicar, por ejemplo, su conductividad eléctrica (conductividad electrolítica) al ser disueltos en agua.

La mayoría de las sustancias que se emplean a nivel de laboratorio, a nivel comercial o industrial y los sistemas biológicos se encuentran en forma de solución acuosa y pueden ser de carácter ácido, básico o neutro. En estas soluciones existen muchas especies iónicas en equilibrio. Para comprender las propiedades de estos sistemas es de suma importancia conocer los aspectos teóricos sobre equilibrio iónico: el significado y aplicaciones de la constante de equilibrio iónico K_i (K_a , K_b , K_w y K_h); las sales que se hidrolizan modificando el pH del agua; qué es una solución tampón y cómo prepararla; qué es un indicador ácido-base y cómo se emplean estos en la determinación aproximada del pH de las soluciones y en el proceso de titulación ácido-base, etc. Todos estos aspectos se abordarán en el presente capítulo.

Figura 6.1 Todo sistema biológico, como por ejemplo las plantas, se desarrollan dentro de un intervalo de pH 5,5 a 8,5. Los nutrientes que asimila la planta se da en forma de iones.



EQUILIBRIO IÓNICO

El equilibrio iónico estudia en forma analítica (cualitativa y cuantitativa) la disociación o ionización parcial de un electrolito débil (ácidos-bases débiles, sales hidrolizables y sales poco solubles en agua) en solución acuosa, encontrándose en dicho equilibrio la presencia de iones (producto de la disociación) y moléculas o unidades fórmula no disociadas del electrolito.



Nota

 El equilibrio iónico es un caso particular de equilibrio químico, por lo cual las leyes estudiadas anteriormente (capítulo IV) también se pueden aplicar en este tipo de equilibrio.

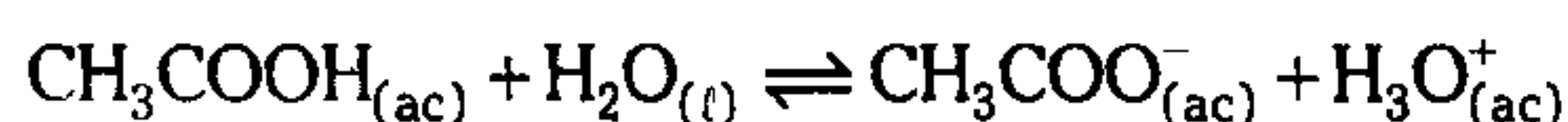
IONIZACIÓN DE ÁCIDOS DÉBILES

Analizamos la disociación iónica de ácidos a partir de dos ejemplos particulares.

Ejemplo 1

Ionización del ácido acético, CH_3COOH .

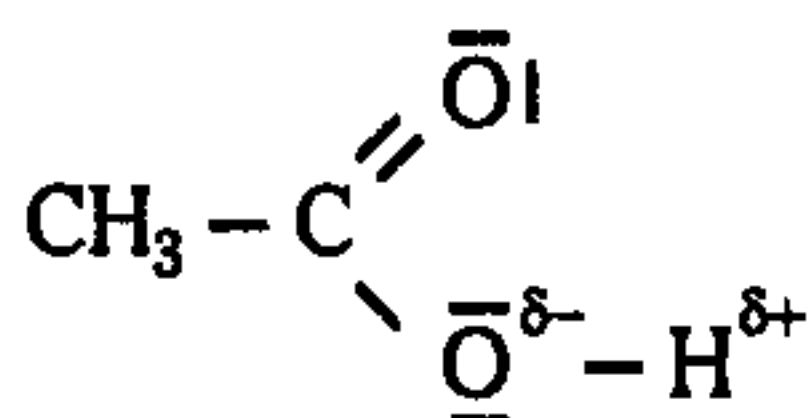
Según Brönsted-Lowry



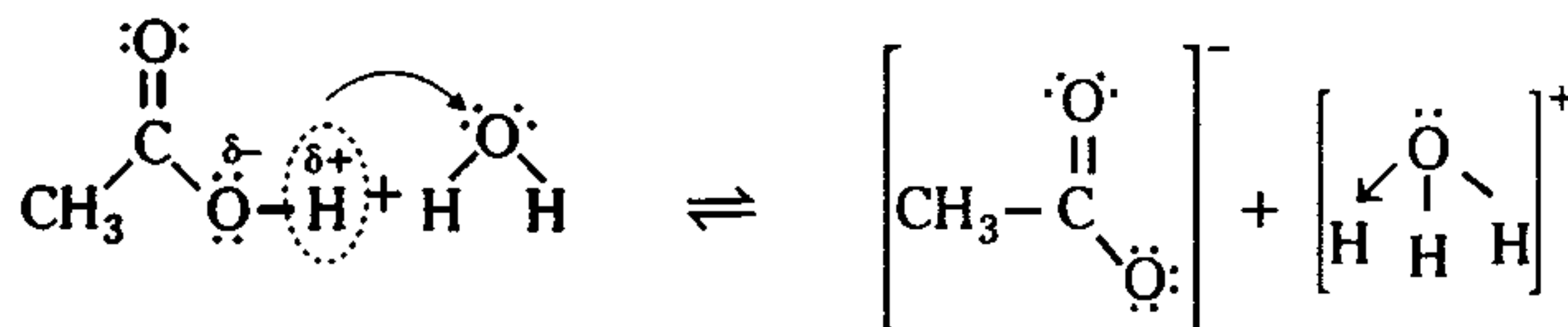
Según Arrhenius



¿Cómo se forman los iones en la solución? Veamos la estructura del ácido acético.



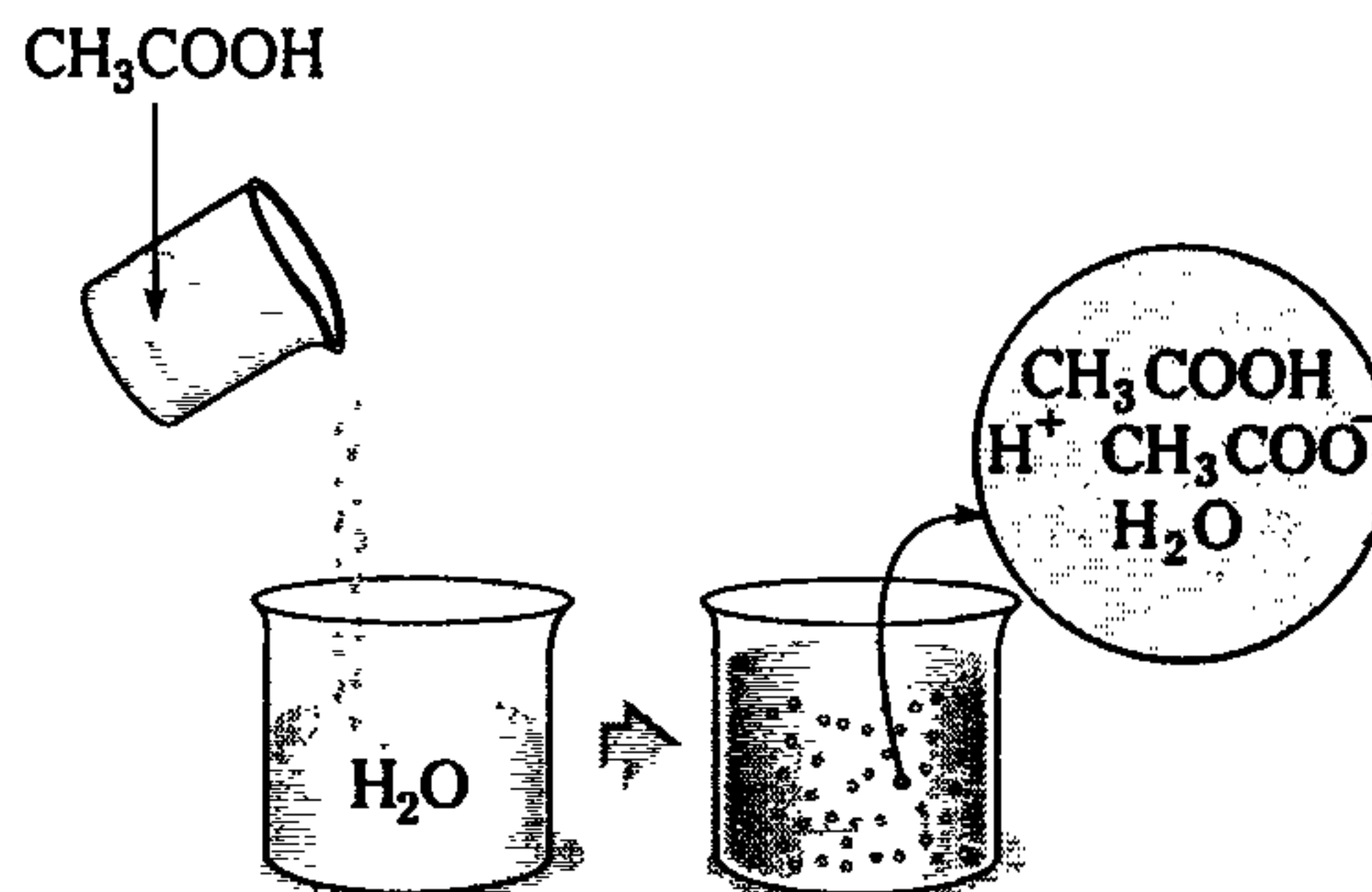
Debido a la polaridad del enlace H–O ($\Delta \text{EN.} = 1,4$), cuando el ácido es disuelto en el agua (molécula polar), este rompe o disocia dicho enlace liberándose el hidrógeno como protón H^+ , el cual se une a una molécula de agua mediante enlace coordinado o dativo.



Al ser un proceso reversible alcanzará el equilibrio y así la expresión matemática de la constante de equilibrio será

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 1,8 \times 10^{-5} \text{ a } 25^\circ\text{C}$$

Este valor se determina experimentalmente, como ya señalamos en el capítulo anterior.



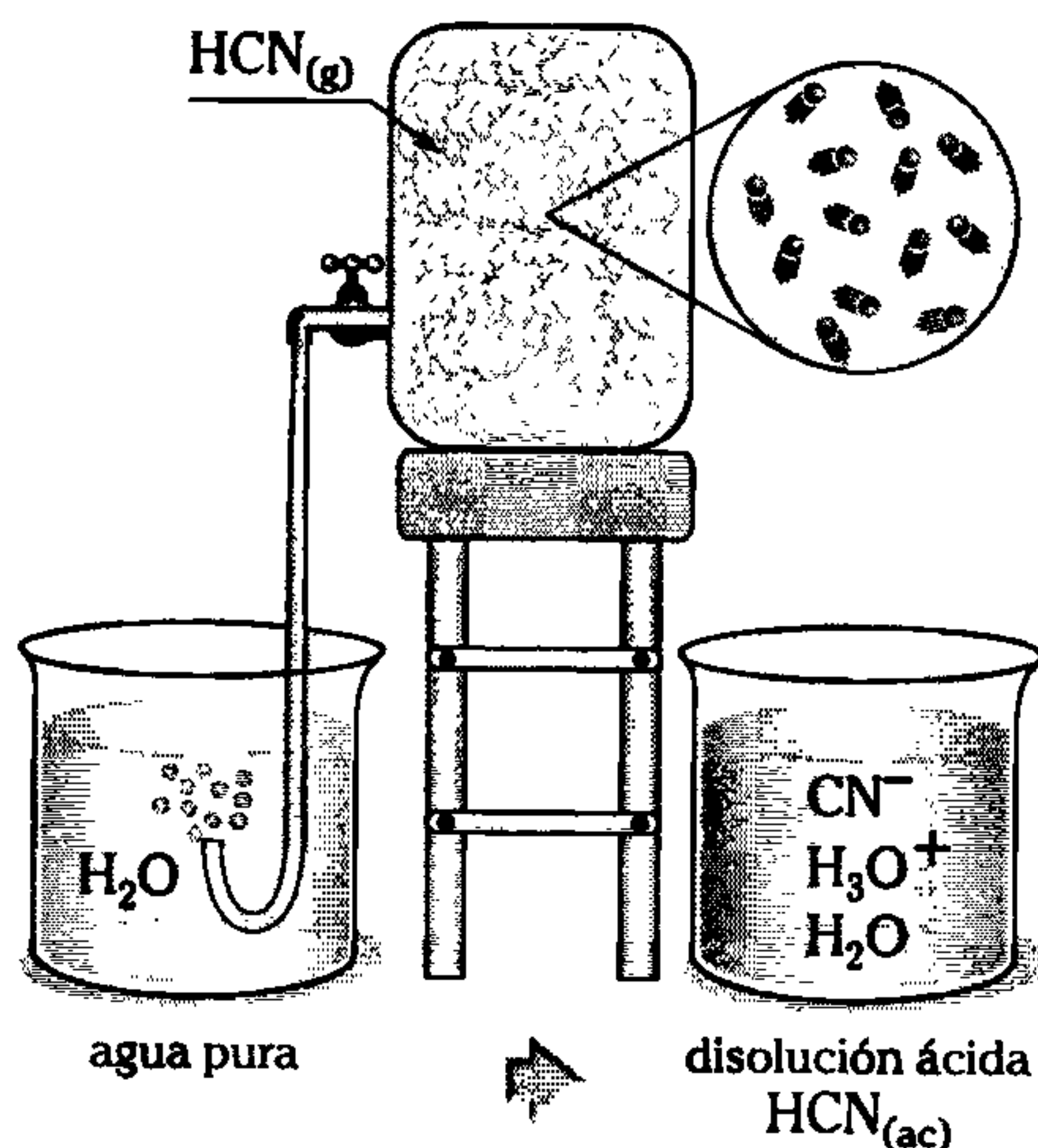
**Importante**

En disolución acuosa, los iones H^+ no existen en forma libre ya que son inestables y se encuentran unidos a una molécula de agua para formar iones hidronio, H_3O^+ .

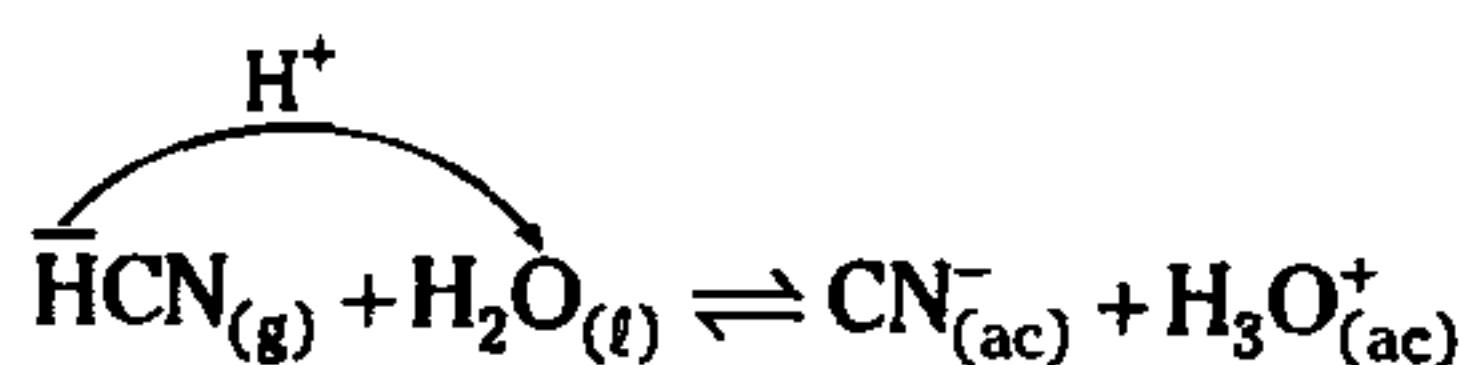
Por lo tanto, estos iones presentan concentraciones equivalentes $[H^+] < > [H_3O^+]$.

Ejemplo 2

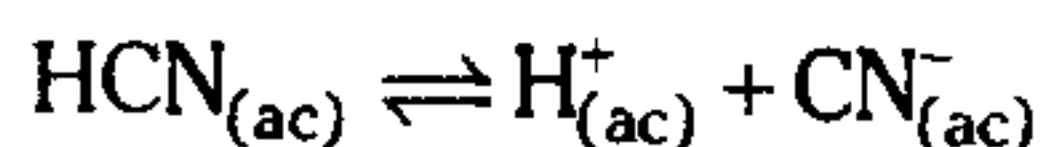
Ionización del ácido cianhídrico (HCN).



Según Brönsted-Lowry



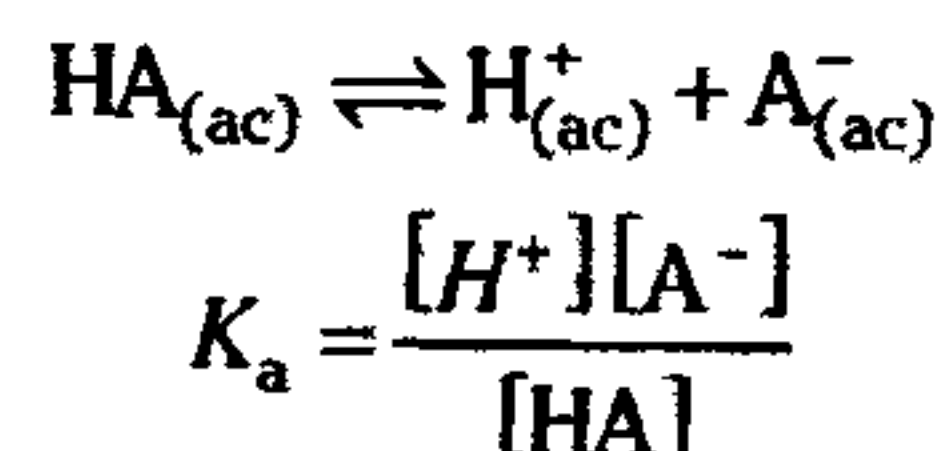
Según Arrhenius



La expresión matemática de su constante de equilibrio y su valor experimental es

$$K_a = \frac{[\text{CN}^-][\text{H}^+]}{[\text{HCN}]} = 4,9 \times 10^{-10} \quad \text{a } 25^\circ\text{C}$$

En general, para un ácido débil monoprótico (HA)



El único factor que hace variar la constante de ionización (constante de acidez) es la temperatura.

Se observa que el valor de la constante de ionización o de acidez varía en forma directa con la concentración de iones, es decir, con la fuerza de acidez del electrolito.

Por lo tanto a mayor constante de ionización o de acidez (K_a) mayor fuerza ácida, es decir, el ácido libera su ion hidrógeno o protón H^+ con más facilidad y de ese modo puede generar una mayor cantidad de iones.

De los ejemplos anteriores

- ácido cianhídrico, HCN, $K_a = 4,9 \times 10^{-10}$ (menor)
- ácido acético, CH_3COOH , $K_a = 1,8 \times 10^{-5}$ (mayor).

Se concluye que

Fuerza ácida: $\text{CH}_3\text{COOH} > \text{HCN}$

Fuerza ácida $\xrightarrow[\text{directa}]{\text{variación}}$ K_a

POTENCIAL DE LA CONSTANTE DE ACIDEZ (pK_a)

Como los valores de la constante de ionización son pequeños, una forma práctica de expresarlos es mediante el potencial de la constante de acidez, que se define así

$$pK_a = -\log K_a$$

En los ejemplos anteriores

- Ácido cianhídrico, HCN: $pK_a = -\log(4,9 \times 10^{-10}) = 9,3$ (mayor)
- Ácido acético, CH_3COOH : $pK_a = -\log(1,8 \times 10^{-5}) = 4,7$ (menor)

Se concluye entonces que

$$\text{Fuerza ácida} \xrightarrow[\text{inversa}]{\text{variación}} pK_a$$

Tabla 6.1 Constantes de ionización y potenciales de la constante de acidez para ciertos ácidos monopróticos a 25 °C.

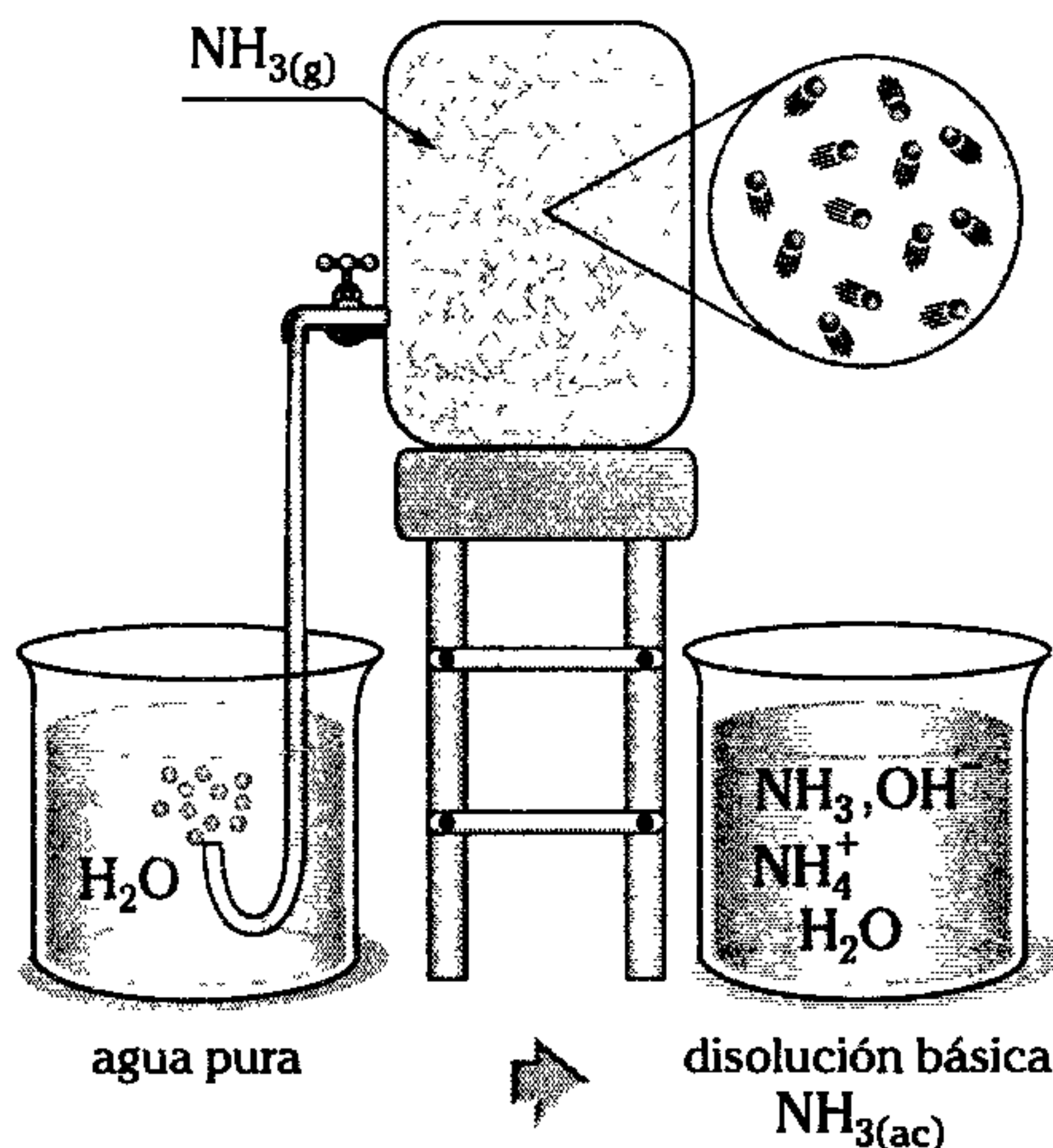
ÁCIDO	FÓRMULA	K_a	$pK_a = -\log K_a$
Acético	CH_3COOH	$1,8 \times 10^{-5}$	4,74
Benzoico	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	$6,3 \times 10^{-5}$	4,20
Cloroso	HClO_2	$1,1 \times 10^{-2}$	1,96
Cianhídrico	HCN	$4,9 \times 10^{-10}$	9,31
Ciánico	HCNO	$1,2 \times 10^{-4}$	3,92
Fenol	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	$1,2 \times 10^{-10}$	9,92
Fluorhídrico	HF	$6,7 \times 10^{-4}$	3,17
Fórmico	HCOOH	$1,8 \times 10^{-4}$	3,75
Hipobromoso	HBrO	$2,1 \times 10^{-9}$	8,68
Hipocloroso	HClO	$3,2 \times 10^{-8}$	7,50
Hidrazoico	HN_3	$1,9 \times 10^{-5}$	4,72
Nitroso	HNO_2	$4,5 \times 10^{-4}$	3,35
Láctico	$\text{HC}_3\text{H}_5\text{O}_3$	$1,3 \times 10^{-4}$	3,89
Pirúvico	$\text{HC}_3\text{H}_3\text{O}_3$	$1,4 \times 10^{-4}$	3,85

IONIZACIÓN DE BASES DÉBILES

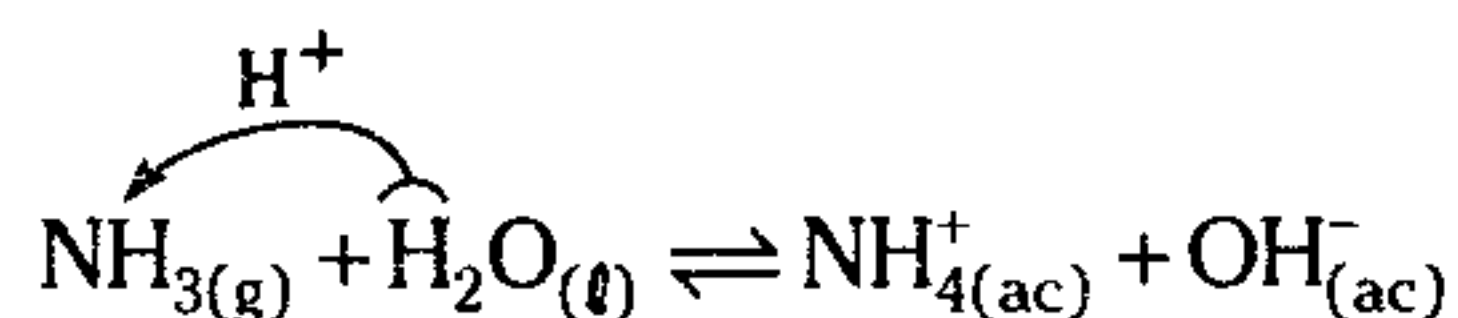
Analicemos considerando ejemplos específicos.

Ejemplo 1

Veamos la ionización del amoníaco, NH_3 .



Dada la teoría ácido-base de Brönsted-Lowry



La expresión matemática de la constante de ionización y su valor experimental es

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = 1,8 \times 10^{-5} \text{ a } 25^\circ\text{C}$$

Importante

El NH_3 al ionizarse en H_2O forma hidróxido de amonio, NH_4OH . Debido a ello se cumple

$$[\text{NH}_3] < [\text{NH}_4\text{OH}]$$

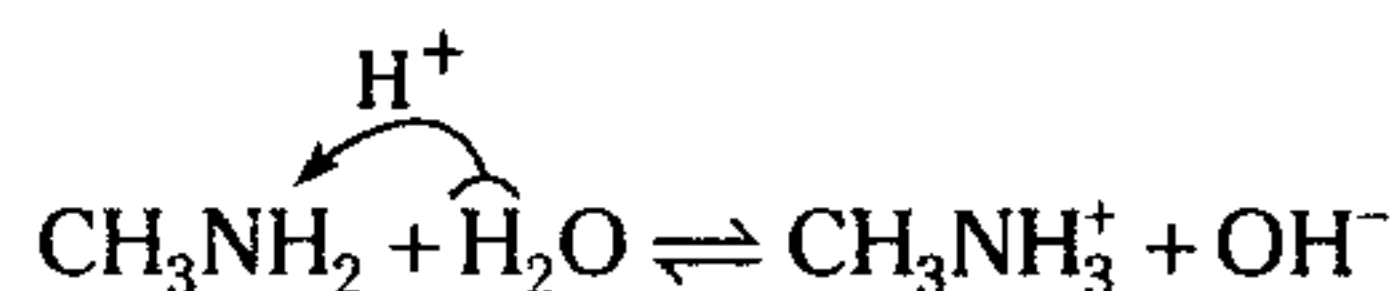
y en forma práctica podemos escribir

$$\text{NH}_4\text{OH}(\text{ac}) \rightleftharpoons \text{NH}_4^+(\text{ac}) + \text{OH}^-(\text{ac})$$

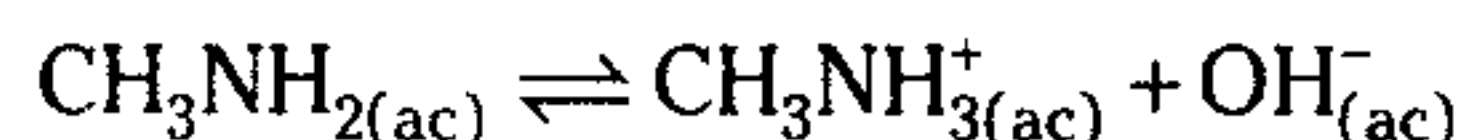
$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]} = 1,8 \times 10^{-5}$$

Ejemplo 2

Veamos la ionización de la metilamina, CH_3NH_2 . Según la teoría ácido-base de Brönsted-Lowry



En forma práctica



La expresión matemática de la constante de ionización y su valor experimental es

$$K_b = \frac{[\text{CH}_3\text{NH}_3^+][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{NH}_2]} = 4,4 \times 10^{-4} \text{ a } 25^\circ\text{C}$$

En general, para una base débil (B)



$$K_b = \frac{[\text{BH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{B}]}$$

Se observa que a mayor concentración de los iones, mayor será el valor de la constante de ionización, por lo tanto mayor fuerza básica.

De los ejemplos anteriores

Amoníaco, NH_3

$$K_b = 1,8 \times 10^{-5} \text{ (menor)}$$

Metilamina, CH_3NH_2

$$K_b = 4,4 \times 10^{-4} \text{ (mayor)}$$

Por lo tanto, se concluye

Fuerza básica: $\text{NH}_3 < \text{CH}_3\text{NH}_2$

A mayor constante de basicidad (K_b), mayor fuerza básica, es decir, la base acepta más fácil el protón (H^+).

$$\text{Fuerza básica} \xrightarrow[\text{directa}]{\text{variación}} K_b$$

POTENCIAL DE LA CONSTANTE DE BASICIDAD (pK_b)

Similar al pK_a el potencial de la constante de basicidad se define así

$$pK_b = -\log K_b$$

En los ejemplos anteriores

- Amoníaco, NH_3 $pK_b = -\log(1,8 \times 10^{-5}) = 4,74$ (mayor)
- Metilamina, CH_3NH_2 $pK_b = -\log(4,4 \times 10^{-4}) = 3,36$ (menor)

Se concluye entonces que

$$\text{Fuerza básica} \xrightarrow[\text{inversa}]{\text{variación}} pK_b$$

Tabla 6.2 Constantes de ionización y potenciales de la constante de basicidad de ciertas bases débiles a 25 °C.

BASE	FÓRMULA	K_b	$pK_b = -\log K_b$
Amoníaco	NH_3	$1,8 \times 10^{-5}$	4,75
Anilina	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	$4,2 \times 10^{-10}$	9,38
Dimetilamina	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	$5,1 \times 10^{-4}$	3,30
Etilamina	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$	$4,7 \times 10^{-4}$	3,33
Etilendiamina	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	$5,2 \times 10^{-4}$	3,29
Hidracina	N_2H_4	$1,7 \times 10^{-6}$	5,76
Hidroxilamina	NH_2OH	$1,1 \times 10^{-8}$	7,96
Metilamina	CH_3NH_2	$4,4 \times 10^{-4}$	3,36
Piridina	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	$1,4 \times 10^{-9}$	8,86
Trimetilamina	$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	$6,5 \times 10^{-5}$	4,19
Úrea	NH_2CONH_2	$1,5 \times 10^{-14}$	13,83

GRADO DE IONIZACIÓN (α)

Nos indica la fracción del electrolito débil que se ioniza cuando se disuelve en un solvente (principalmente en el agua). A mayor grado de ionización, más fuerte será el electrolito y por lo tanto, la concentración de los iones en la solución será mayor.

$$\alpha = \frac{[\text{L}]_{\text{disociada}}}{[\text{L}]_{\text{inicial}}}$$

PORCENTAJE DE IONIZACIÓN (% α)

Nos indica el porcentaje del electrolito débil que se ioniza. Para ácidos y bases débiles generalmente es menor que 5%.

$$\% \alpha = \frac{[]_{\text{ionizada}}}{[]_{\text{inicial}}} \times 100 \quad \text{o} \quad \% \alpha = \alpha \times 100$$

Ejemplo aplicativo

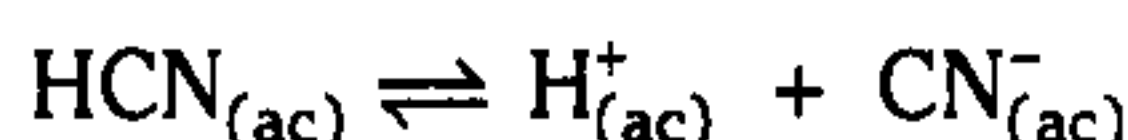
En la ionización del ácido cianhídrico (HCN) 0,01 M, el valor de la constante de ionización es 5×10^{-10} a 25 °C. Calcule

- I. El grado de ionización (α).
- II. El porcentaje de ionización (% α).

Resolución

Datos: [HCN] = 0,01 M, $K_a = 5 \times 10^{-10}$

Se ioniza el ácido débil y se establece el equilibrio iónico según la siguiente reacción



[] _{inicio}	0,01 M	0	0
[] _{ionizada}	x	--	--
[] _{formada}	--	x	x
Equilibrio	$0,01 - x$	x	x

Con la constante de acidez se calculará x .

$$K_a = 5,0 \times 10^{-10} = \frac{x^2}{0,01 - x} \quad (I)$$

$$x^2 + 5,0 \times 10^{-10}x - 5,0 \times 10^{-12} = 0$$

resolviendo la ecuación cuadrática

$$x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

donde

$$a = 1$$

$$b = 5 \times 10^{-10}$$

$$c = -5 \times 10^{-12}$$

Reemplazando estos valores y considerando solo el valor positivo tenemos

$$x = \frac{-4,0 \times 10^{-10} + \sqrt{(5 \times 10^{-10})^2 - 4 \times 1(-5 \times 10^{-12})}}{2(1)}$$

$$x = 2,23 \times 10^{-6} \text{ M}$$

Para que el cálculo de x sea más rápido y así evitar la ecuación cuadrática se puede usar la siguiente regla práctica:

Si la constante de ionización es menor a 10^{-4} o $\% \alpha < 5\%$, la cantidad del electrolito que se ioniza (x) es muy pequeña, por lo que se puede despreciar en sumas y restas.

Aplicando la regla práctica

$$0,01 - x \approx 0,01 \text{ M}$$

Luego, reemplazando en la expresión (I) tenemos

$$K_a = 5 \times 10^{-10} = \frac{x^2}{0,01} \Rightarrow x = 2,24 \times 10^{-6} \text{ M}$$

$$\text{I. } \alpha = \frac{2,24 \times 10^{-6} \text{ M}}{0,01 \text{ M}} = 2,24 \times 10^{-4}$$

$$\text{II. } \% \alpha = 2,24 \times 10^{-4} \times 100 = 0,022\%$$

**Observación**

De la respuesta II se deduce que el 99,98% de las moléculas de este ácido no se disoció. Esto significa que el ácido cianhídrico es muy débil, es decir, su fuerza ácida es muy pequeña debido a que su constante de acidez tiene un valor muy pequeño ($K_a = 5 \times 10^{-10}$).

ÁCIDOS POLIPRÓTICOS

Hasta ahora hemos visto solamente el caso de ácidos monopróticos, es decir, los que liberan un ion protón, (H^+), por molécula. Pero existen ácidos que pueden liberar más de un protón por molécula y el tratamiento de estos ácidos es más complicado que en el caso de monopróticos ya que los iones hidrógeno se liberan por etapas o pasos y no en una sola etapa. Cada etapa tiene su constante de ionización, lo que indica que la ionización es sucesiva.

Ejemplo 1

Ionización del ácido carbónico, H_2CO_3 a 25 °C.

Según la teoría ácido-base de Arrhenius

- Primera etapa : $H_2CO_{3(ac)} \rightleftharpoons HCO_{3(ac)}^- + H_{(ac)}^+ \quad K_{a1} = \frac{[HCO_3^-][H^+]}{[H_2CO_3]} = 4,3 \times 10^{-7}$
- Segunda etapa : $HCO_{3(ac)}^- \rightleftharpoons H_{(ac)}^+ + CO_{3(ac)}^{2-} \quad K_{a2} = \frac{[CO_3^{2-}][H^+]}{[HCO_3^-]} = 4,8 \times 10^{-11}$

Sobre la base de los valores de la constante de acidez (K_{a1} y K_{a2}) podemos comparar la fuerza ácida y básica (de las bases conjugadas) de la siguiente manera:

Al ser $K_{a1} > K_{a2}$, entonces

- Fuerza ácida : $H_2CO_3 > HCO_3^-$
- Fuerza básica: $CO_3^{2-} > HCO_3^-$

Ejemplo 2

Ionización del ácido fosfórico, H_3PO_4 a 25 °C.

Según la teoría ácido-base de Arrhenius

- Primera etapa : $H_3PO_{4(ac)} \rightleftharpoons H_{(ac)}^+ + H_2PO_{4(ac)}^- \quad K_{a1} = \frac{[H_2PO_4^-][H^+]}{[H_3PO_4]} = 6,9 \times 10^{-3}$
- Segunda etapa : $H_2PO_{4(ac)}^- \rightleftharpoons H_{(ac)}^+ + HPO_{4(ac)}^{2-} \quad K_{a2} = \frac{[HPO_4^{2-}][H^+]}{[H_2PO_4^-]} = 6,2 \times 10^{-8}$
- Tercera etapa : $HPO_{4(ac)}^{2-} \rightleftharpoons H_{(ac)}^+ + PO_{4(ac)}^{3-} \quad K_{a3} = \frac{[PO_4^{3-}][H^+]}{[HPO_4^{2-}]} = 4,8 \times 10^{-13}$

Se observa $K_{a1} \gg K_{a2} > K_{a3}$

Por lo tanto, se concluye que la constante de ionización K_i va disminuyendo a medida que el ácido va liberando sus iones hidrógeno. Por lo tanto, decimos

- Fuerza ácida: $H_3PO_4 > H_2PO_4^- > HPO_4^{2-}$
- Fuerza básica: $PO_4^{3-} > HPO_4^{2-} > H_2PO_4^-$

Explicación

El primer protón H^+ que el ácido libera sale de la molécula neutra, mientras que el segundo, tercero, etc. salen de una especie iónica cuya carga va en aumento ($H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-}).

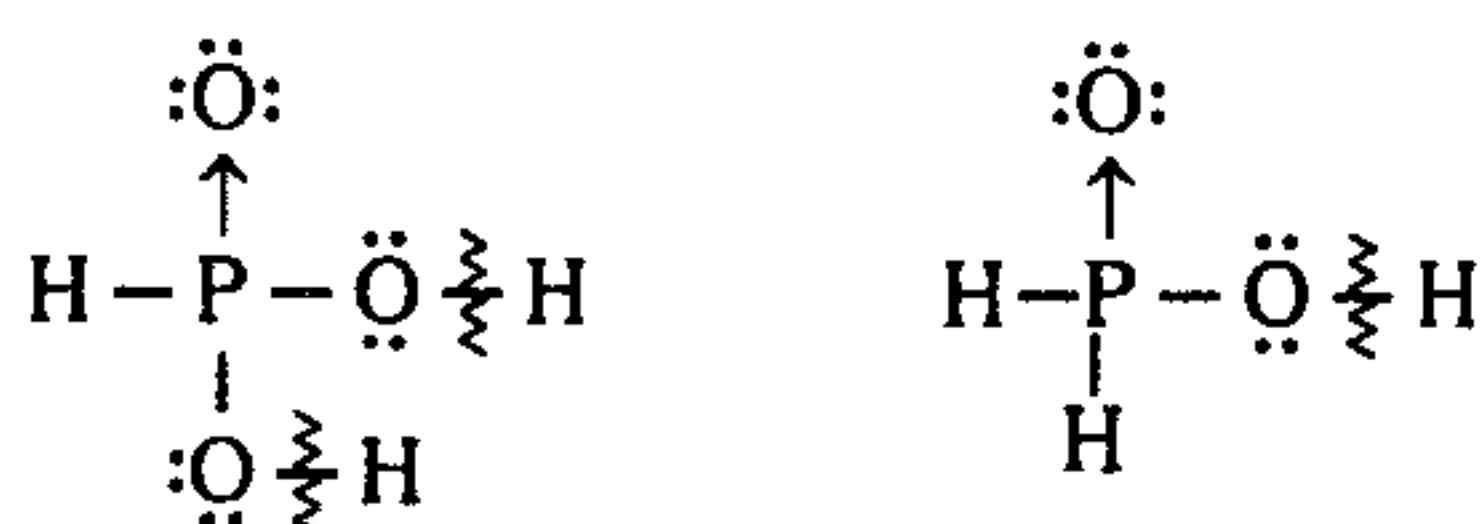
Por lo tanto, la atracción hacia dicho protón es más intensa, siendo liberado con menor intensidad o con mayor dificultad, es decir, su fuerza ácida va disminuyendo.

Tabla 6.3 Constantes de ionización de ácidos polipróticos a 25 °C.

ÁCIDO	FÓRMULA	K_i
Sulfúrico	H_2SO_4	$K_{a1} = \text{alta}$
	HSO_4^-	$K_{a2} = 1,2 \times 10^{-2}$
Carbónico	H_2CO_3	$K_{a1} = 4,3 \times 10^{-7}$
	HCO_3^-	$K_{a2} = 4,8 \times 10^{-11}$
Sulfuroso	H_2SO_3	$K_{a1} = 1,3 \times 10^{-2}$
	HSO_3^-	$K_{a2} = 6,3 \times 10^{-8}$
Sulfhídrico	H_2S	$K_{a1} = 8,9 \times 10^{-8}$
	HS^-	$K_{a2} = 1,2 \times 10^{-13}$
Oxálico	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	$K_{a1} = 5,6 \times 10^{-2}$
	HC_2O_4^-	$K_{a2} = 5,1 \times 10^{-5}$
Fosforoso	H_3PO_3	$K_{a1} = 1,6 \times 10^{-2}$
	H_2PO_3^-	$K_{a2} = 7,0 \times 10^{-7}$
Fosfórico	H_3PO_4	$K_{a1} = 6,9 \times 10^{-3}$
	H_2PO_4^-	$K_{a2} = 6,2 \times 10^{-8}$
	HPO_4^{2-}	$K_{a3} = 4,8 \times 10^{-13}$

Observación

El ácido fosforoso (H_3PO_3) y el ácido hipofosforoso (H_3PO_2) solo pueden, liberar los hidrógenos que están unidos al oxígeno, el hidrógeno que está unido al fósforo no se libera debido a que el enlace $\text{H}-\text{P}$ es apolar y no se rompe al disolver el ácido en H_2O .



Ejemplo aplicativo 1

Se tiene una solución acuosa de ácido selenhídrico (H_2Se) 1 M. Calcule la $[\text{H}^+]$ en la solución y la concentración molar del ion seleniuro (Se^{2-}).

Datos: $K_{a1} = 2 \times 10^{-4}$; $K_{a2} = 1,0 \times 10^{-11}$ a 25 °C

Resolución

Como este ácido es diprótico, la ionización es por etapas

- Primera etapa



[] inicio	1 M	0	0
[] ioniza	x	--	--
[] formada	--	x	x
Equilibrio	1-x	x	x

Con el valor de K_{a1} se calculará x .

$$K_{a1} = \frac{x^2}{1-x} = 2 \times 10^{-4}$$

Como $1-x \approx 1M$, reemplazando en la expresión anterior y efectuando, se tiene

$$x = 1,41 \times 10^{-2} M.$$

Segunda etapa



[] _{inicio}	$1,41 \times 10^{-2}$	$1,41 \times 10^{-2}$	0
[] _{ionizada}	y	--	--
[] _{formado}	--	y	y
Equilibrio	$1,41 \times 10^{-2} - y$	$1,41 \times 10^{-2} + y$	y

con el valor de K_{a2} se calculará y .

$$K_{a2} = \frac{(1,41 \times 10^{-2} + y)y}{(1,41 \times 10^{-2} - y)} = 1,0 \times 10^{-11}$$

como $K_{a2} \ll K_{a1}$

$$1,41 \times 10^{-2} + y \approx 1,41 \times 10^{-2}$$

$$1,41 \times 10^{-2} - y \approx 1,41 \times 10^{-2}$$

reemplazando estos valores en la expresión anterior y efectuando se tiene

$$[Se^{2-}] = y = 1,0 \times 10^{-11} M$$

$$[H^+]_{total} = 1,41 \times 10^{-3} + \cancel{1,0 \times 10^{-11}}$$

$$[H^+]_{total} = 1,41 \times 10^{-3} M$$

Se observa que la concentración de los iones H^+ en la solución se debe principalmente a la primera ionización. Esto se explica por el mayor valor de su constante de ionización K_{a1} .

Ejemplo aplicativo 2

En una solución de ácido fosfórico H_3PO_4 1 M, determine

- Concentración molar de iones H^+ .
- Concentración molar del ion fosfato, PO_4^{3-} .

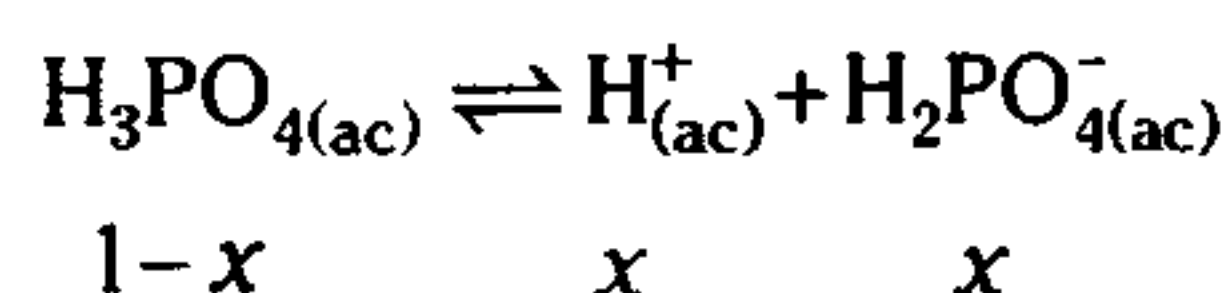
$$K_{a1} = 6,9 \times 10^{-3}; K_{a2} = 6,2 \times 10^{-8}; K_{a3} = 4,8 \times 10^{-13}$$

Resolución

El ácido fosfórico, H_3PO_4 , es triprótico, por lo que habrá 3 etapas de ionización.

- La $[H^+]$ en la solución se puede calcular con la primera etapa ya que las otras etapas aportan iones H^+ en muy pequeña cantidad (K_{a2} y K_{a3} son muy pequeñas)

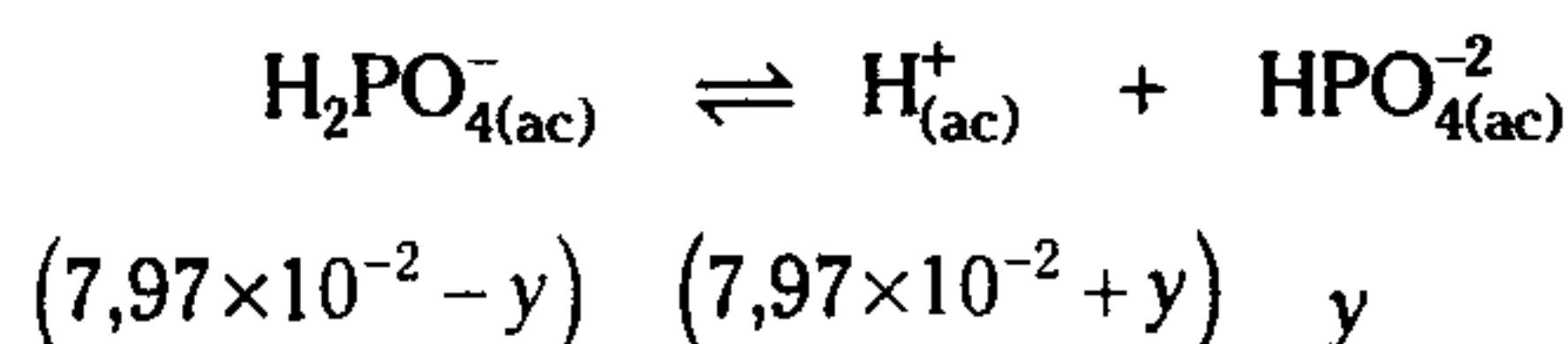
En el equilibrio



$$K_{a1} = 6,9 \times 10^{-3} = \frac{x^2}{1-x}$$

$$[H^+] = x = 7,97 \times 10^{-2} M$$

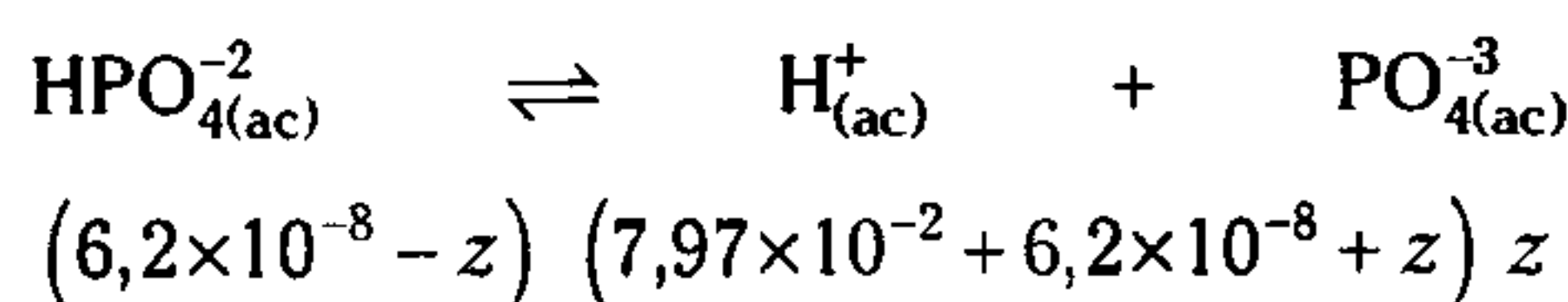
- Para calcular $[PO_4^{3-}]$, se usarán las otras etapas
Segunda etapa: en el equilibrio



$$K_{a2} = 6,2 \times 10^{-8} = \frac{(7,97 \times 10^{-2} + y)y}{7,97 \times 10^{-2} - y}$$

$$y = 6,2 \times 10^{-8} M$$

Tercera etapa: en el equilibrio



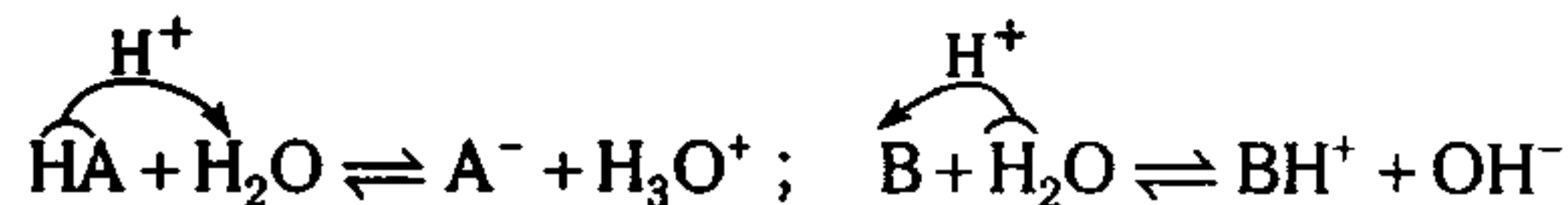
$$K_{a3} = 4,8 \times 10^{-13} = \frac{(2,63 \times 10^{-2} + \cancel{6,2 \times 10^{-8}} + z)z}{6,2 \times 10^{-8} - z}$$

$$z = [PO_4^{3-}] = 3,73 \times 10^{-19} M$$

DILUCIÓN DE UNA SOLUCIÓN QUE CONTIENE UN ELECTROLITO DÉBIL

En el capítulo de Sistemas dispersos se observó que cuando se agrega agua (solvente) a una solución la cantidad de soluto permanece constante. En el caso de soluciones que presentan electrolitos débiles, la dilución afecta su grado de ionización, aumentándolo.

Si aplicamos el principio de Le Chatelier al proceso de dilución, entenderemos lo que ocurrió. Sean dos sistemas que contienen electrolitos débiles



Al agregar agua, la reacción de equilibrio se desplaza hacia la derecha, por ello el grado de ionización del electrolito aumentará.

Ejemplo aplicativo

Se tienen 100 mL de una solución de ácido fluorhídrico, HF 0,2 M. Calcule

- El porcentaje de ionización.
- El porcentaje de ionización cuando se le agrega 100 mL de agua destilada.

Dato: $K_a = 6,7 \times 10^{-4}$ a 25 °C

Resolución

- La ionización del ácido es

$$\text{HF}_{(\text{ac})} \rightleftharpoons \text{H}_{(\text{ac})}^+ + \text{F}_{(\text{ac})}^-$$

[] _{inicio}	0,2 M	0	0
[] _{ionizada}	x	--	--
[] _{formado}	--	x	x
Equilibrio	0,2 - x	x	x

con la constante de acidez se calculará x.

$$K_a = \frac{x^2}{0,2 - x} = 6,7 \times 10^{-4} \quad (I)$$

como

$$K_a \ll 1 \Rightarrow 0,2 - x \approx 0,2$$

reemplazando en (I) y efectuando

$$x = 1,16 \times 10^{-2} M$$

el porcentaje de ionización será

$$\% \alpha = \frac{1,16 \times 10^{-2}}{0,2} \times 100 = 5,8\%$$

- Al agregar agua destilada a la solución su concentración cambia.

$$M_i \times V_i = M_f \times V_f$$

$$0,2 \times 100 = M_f \times 200$$

$$M_f = 0,1 \text{ mol/L}$$

Con esta nueva concentración calculamos las nuevas concentraciones en equilibrio.

$$\text{HF}_{(\text{ac})} \rightleftharpoons \text{H}_{(\text{ac})}^+ + \text{F}_{(\text{ac})}^-$$

[] _{inicio}	0,1 M	0	0
[] _{ionizada}	y	--	--
[] _{formado}	--	y	y
Equilibrio	0,1 - y	y	y

Con la constante de acidez se calculará y.

$$K_a = \frac{y^2}{0,1 - y} = 6,7 \times 10^{-4}$$

La ecuación cuadrática es

$$y^2 + 6,7 \times 10^{-4} y - 6,7 \times 10^{-5} = 0$$

Resolviendo la ecuación tenemos

$$y = 7,90 \times 10^{-3} M$$

El porcentaje de ionización será

$$\% \alpha = \frac{7,90 \times 10^{-3}}{0,1} \times 100 = 7,90\%$$

Como se puede apreciar, el porcentaje de ionización del HF aumenta.

**Nota**

La variación inversa entre el grado de ionización (α) y la concentración del electrolito débil (C) está definida por la siguiente expresión:

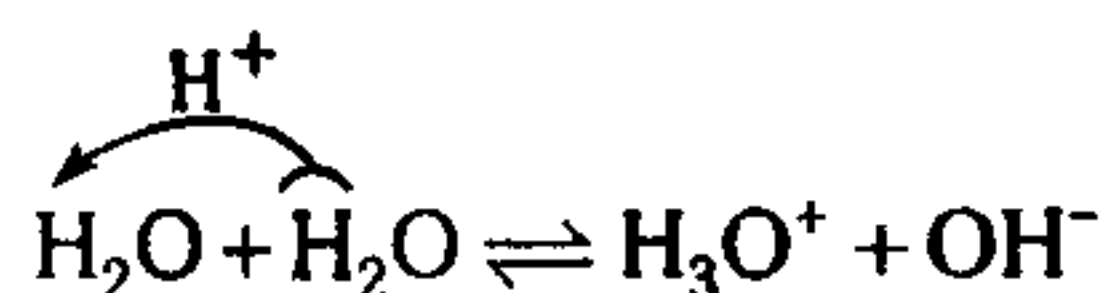
$$\alpha = \sqrt{\frac{K_i}{C}} \quad \begin{cases} C \downarrow \Rightarrow \alpha \uparrow \\ C \uparrow \Rightarrow \alpha \downarrow \end{cases}$$

$$K_i = K_a \text{ o } K_b$$

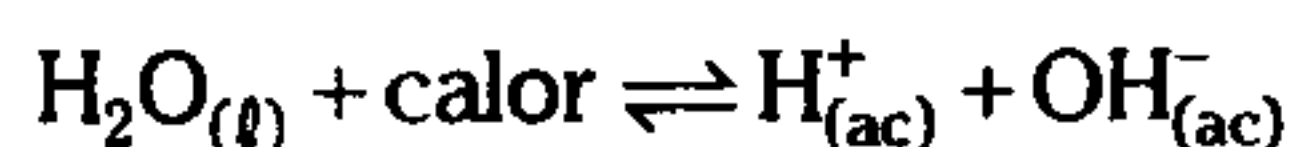
AUTOIONIZACIÓN DEL AGUA

El agua es un electrolito muy débil. Experimentalmente se ha observado que la conductividad eléctrica del agua pura (o destilada) es casi nula, debido a que se ioniza en muy pequeña proporción. Los iones del agua se producen en su autoionización, es decir, en la reacción entre dos moléculas de agua.

Según la teoría ácido-base de Brönsted-Lowry, ocurre autoprotólisis del agua.



En forma práctica, según Arrhenius, es



La expresión matemática de la constante de ionización será

$$K_i = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}$$

Como la concentración del agua es prácticamente constante (De 500 millones de moléculas de agua una se ioniza) el producto de K_i por $[\text{H}_2\text{O}]$ es una nueva constante.

$$K_i[\text{H}_2\text{O}] = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$$

Esta constante, $K_i[\text{H}_2\text{O}]$, se llama constante del producto iónico del agua, cuyo símbolo es

$$K_w = K_i[\text{H}_2\text{O}]$$

Por lo tanto, la expresión queda así

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$$

Como el proceso de autoionización del agua es endotérmico, estará favorecido por el aumento de la temperatura, lo cual implica que la concentración del OH^- y H^+ aumenta y por ende, K_w aumenta.

$$K_w \xrightarrow[\text{directa}]{\text{variación}} T$$

POTENCIAL DEL PRODUCTO IÓNICO DEL AGUA (pK_w)

Se define como

$$pK_w = -\log K_w$$

A 25 °C se ha evaluado $K_w = 1,0 \cdot 10^{-14}$ entonces, $pK_w = 14$

Tabla 6.4 Valores del producto iónico (K_w) del agua a diversas temperaturas.

TEMPERATURA	K_w	$pK_w = -\log K_w$
0 °C	$1,13 \cdot 10^{-15}$	14,95
10 °C	$2,92 \cdot 10^{-15}$	14,53
25 °C	$1,00 \cdot 10^{-14}$	14,00
30 °C	$1,47 \cdot 10^{-14}$	13,83
40 °C	$2,92 \cdot 10^{-14}$	13,53
50 °C	$5,47 \cdot 10^{-14}$	13,26

Se observa que:

$$pK_w \xrightarrow[\text{inversa}]{\text{variación}} T$$

Cálculo de la concentración molar de los iones en el agua

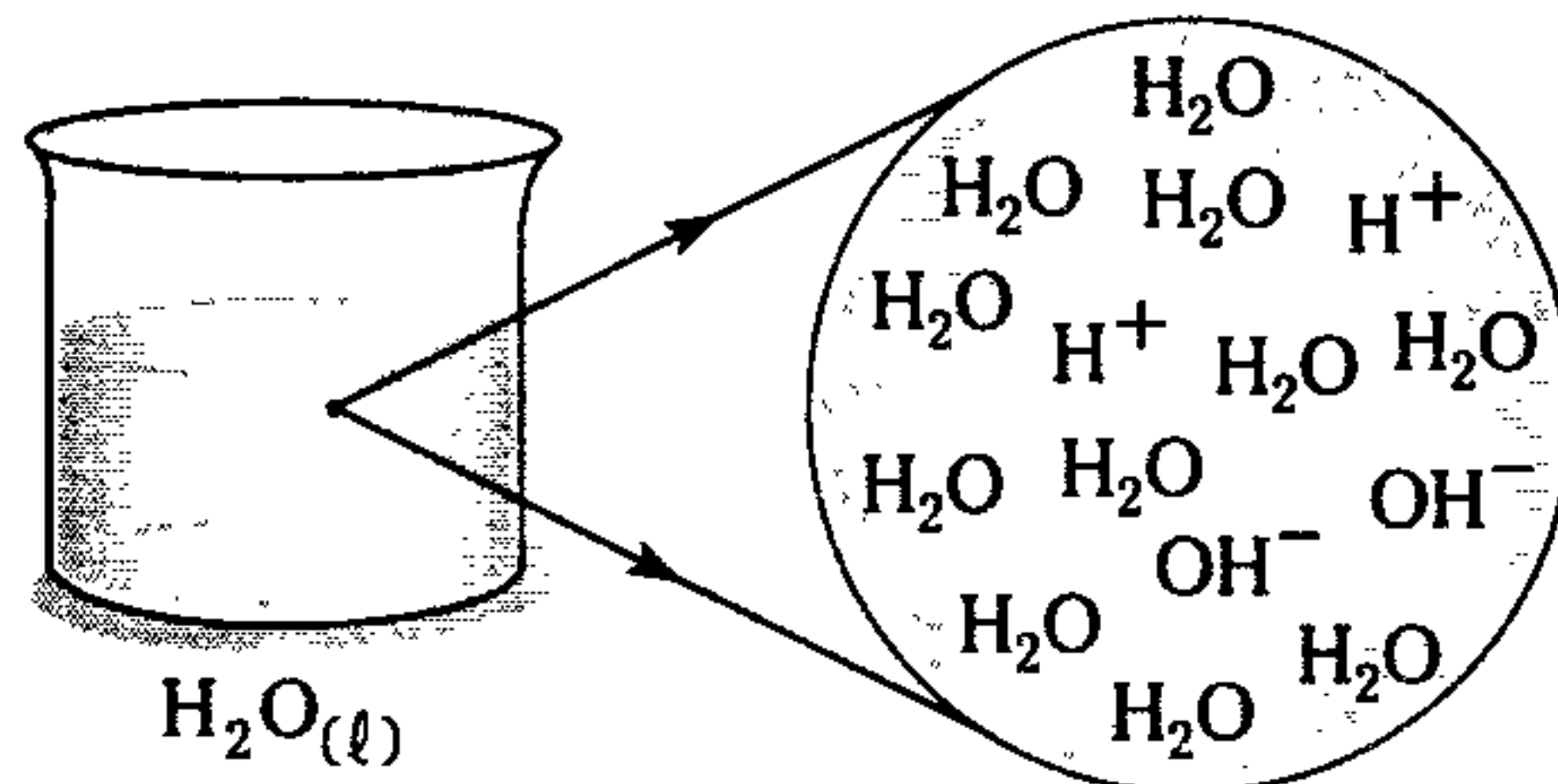
A 25 °C, se sabe que $K_w = [H^+][OH^-] = 1,0 \times 10^{-14}$ (I)

El agua pura es neutra lo cual implica que en el equilibrio, la concentración del protón y el ion hidróxido son iguales: $[H^+] = [OH^-] = x$

Reemplazando en la expresión (I)

$$x^2 = 1,0 \times 10^{-14} \Rightarrow [H^+] = [OH^-] = x = 1,0 \times 10^{-7} M$$

Debido a que la concentración de los iones es muy pequeña, el agua es un mal conductor de la corriente eléctrica.

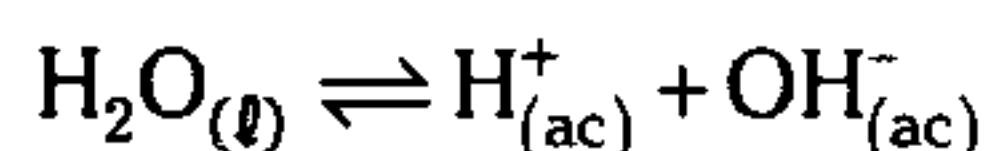
**Importante**

En un litro de agua pura, solo están presentes $1,0 \times 10^{-7}$ moles de iones hidrógeno y $1,0 \times 10^{-7}$ moles de iones hidróxido del total de aproximadamente 55,5 moles de agua.

ACIDEZ Y BASICIDAD DE SOLUCIONES ACUOSAS DILUIDAS

Como se ha podido ver, en el agua pura la concentración del ion hidrógeno (H^+) e hidróxido OH^- es igual, por lo que es neutra. No obstante, ¿qué ocurre con la concentración de estos iones si agregamos un ácido o una base al agua?

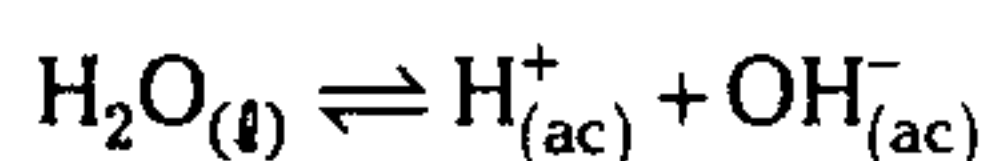
Cuando un ácido se disuelve en agua, ésta se ioniza incrementando la concentración del protón (H^+), por lo que se altera el siguiente equilibrio



Por el principio de Le Chatelier, al incrementar $[H^+]$, el sistema se desplaza hacia la izquierda y por lo tanto en la nueva condición de equilibrio se cumplirá lo siguiente

$$[H^+] > 10^{-7} M, [OH^-] < 10^{-7} M \Rightarrow [H^+] > [OH^-] \quad (\text{solución ácida})$$

Cuando se disuelve una base en agua, esta se disocia o ioniza incrementando la concentración del ion hidróxido (OH^-) por lo que se altera el siguiente equilibrio:



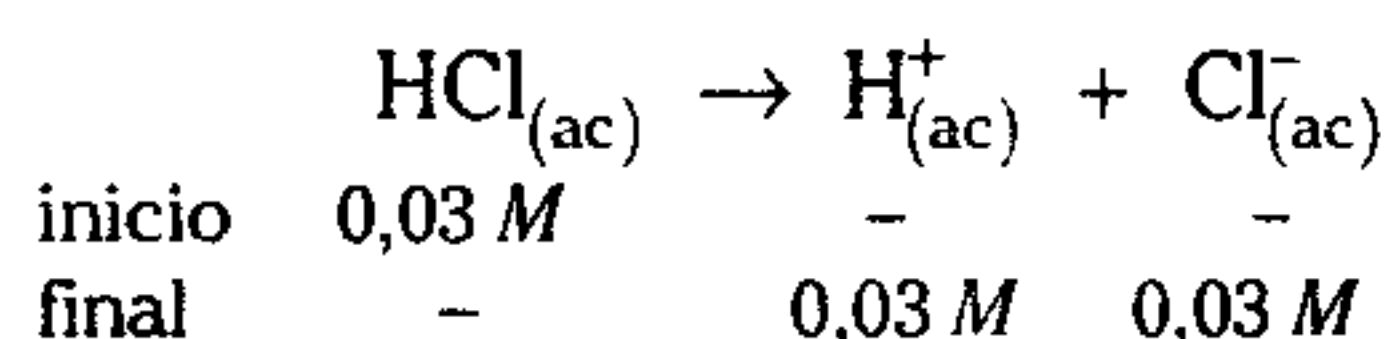
Por el principio de Le Chatelier, al incrementar $[OH^-]$, el sistema se desplaza hacia la izquierda por lo tanto en la nueva condición de equilibrio se cumplirá lo siguiente:

$$[H^+] < 10^{-7} M, [OH^-] > 10^{-7} M \Rightarrow [H^+] < [OH^-] \quad (\text{solución básica})$$

De lo anterior podemos concluir que en toda solución acuosa ácida o básica se encuentran presentes los iones H^+ y OH^- , en una solución ácida predominan iones H^+ y en una solución básica o alcalina predominan iones OH^- . En cada una de las soluciones a 25° se cumple que $[H^+][OH^-] = 1,0 \times 10^{-14}$

Ejemplo aplicativo

Si el jugo gástrico contiene ácido clorhídrico (HCl) $0,03 M$, ¿cuál es la concentración del ion hidróxido?

Resolución

$$K_w = [H^+][OH^-] = 1,0 \times 10^{-14} \quad (\text{a } 25^\circ C)$$

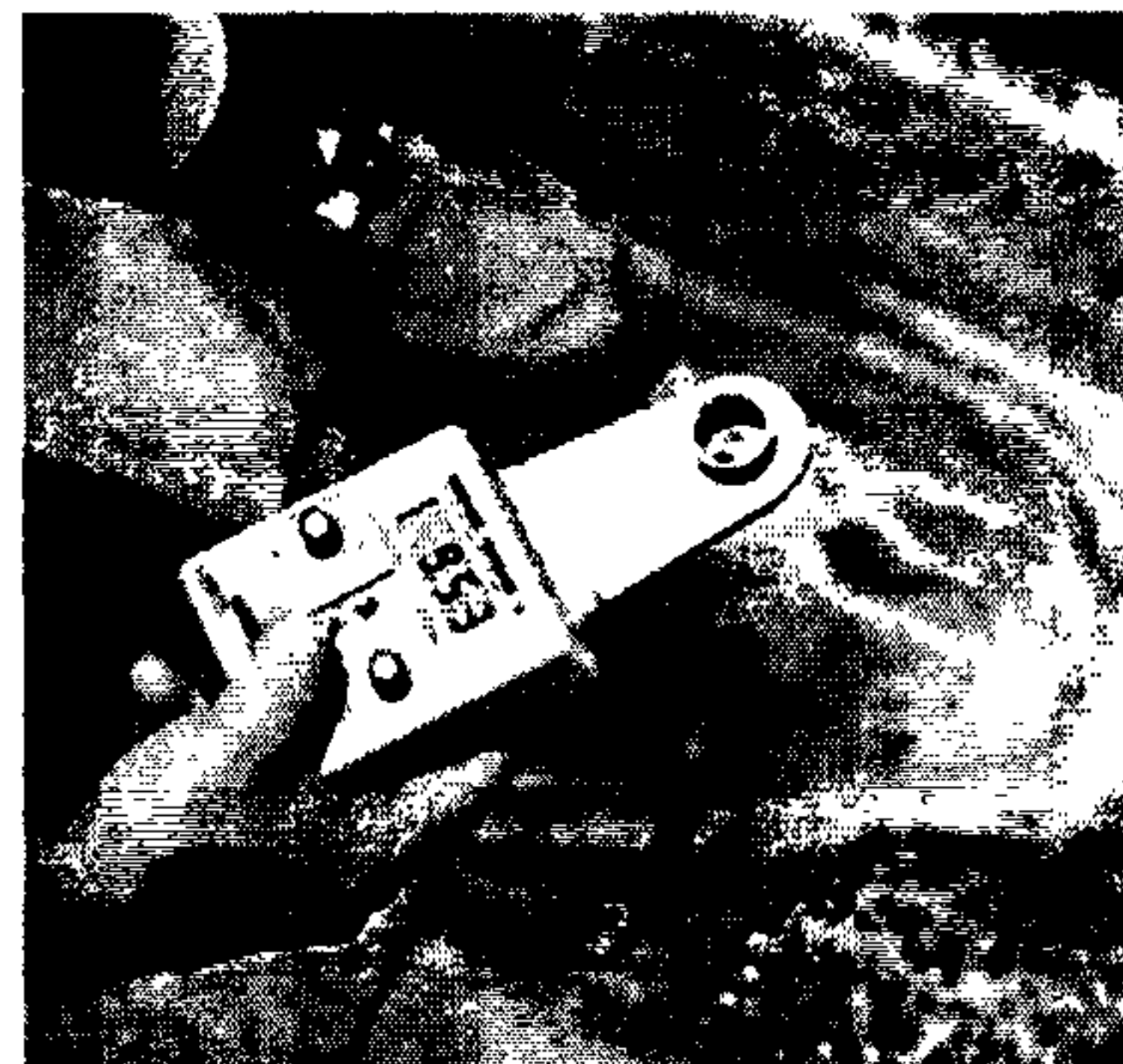
Reemplazando la concentración del ion $[H^+]$, tenemos: $0,03 \times [OH^-] = 1,0 \times 10^{-14}$

$$\therefore [OH^-] = 3,33 \times 10^{-13} M$$

POTENCIAL DE HIDRÓGENO (pH)

En las soluciones que presentan pequeña cantidad de soluto (soluciones diluidas) se suelen presentar las siguientes concentraciones molares: $10^{-3,2}$, $10^{-8,8}$, $10^{-10,2}$, etc. Estas son matemáticamente correctas, pero a su vez son muy pequeñas y su comprensión es compleja. En 1909 el bioquímico danés Søren Peer Lauritz Sørensen, cuando trabajaba en la fermentación de la cerveza, propuso que se empleará el número del exponente para expresar la acidez. La escala de acidez de Sørensen se conoció luego como escala de *pH*, del francés *pouvoir hydrogene* (poder o potencial del hidrógeno), este *pH* permite expresar en forma práctica la concentración del ion hidrógeno y se usa en soluciones diluidas en donde la concentración molar del soluto es $\leq 1 M$.

Figura 6.2 Un potenciómetro (pHímetro) es un instrumento muy útil para determinar el pH exacto de la soluciones.



- Matemáticamente se evalúa de la siguiente manera:

$$pH = \log\left(\frac{1}{[H^+]}\right) = -\log[H^+] \Rightarrow [H^+] = 10^{-pH}$$

Donde se observa que

$$pH \xrightarrow[\text{inversa}]{\text{variación}} [H^+]$$

Es decir, a mayor concentración del ion hidrógeno (solución más ácida) menor *pH*.

Para el agua pura a 25 °C, si $[H^+] = 1,0 \times 10^{-7} M$, entonces $pH = -\log(1,0 \times 10^{-7}) = 7$

- En forma similar se establece el potencial de iones hidróxido (*pOH*), que se define así:

$$pOH = \log\left(\frac{1}{[OH^-]}\right) = -\log[OH^-] \Rightarrow [OH^-] = 10^{-pOH}$$

en donde se observa que

$$pOH \xrightarrow[\text{inversa}]{\text{variación}} [OH^-]$$

Por lo tanto, a mayor concentración del ion hidróxido (solución más básica) menor *pOH*.

En el agua pura a 25 °C, si $[OH^-] = 1,0 \times 10^{-7} M$, entonces $pOH = -\log(1,0 \times 10^{-7}) = 7$

A 25 °C se cumple que si $pH + pOH = 14 = pK_w$

Tabla 6.5 Valores de $pH + pOH$ a diferentes temperaturas.

TEMPERATURA	$pH+pOH$
0 °C	14,95
10 °C	14,53
25 °C	14,00
30 °C	13,83
40 °C	13,53
50 °C	13,26

ESCALA DE pH

Mediante el uso del potencial de hidrógeno, que está relacionado con la concentración de ion hidrógeno, se puede establecer si una solución es ácida, básica o neutra.

Si $[H^+] = 10^{-3} M$, $pH=3$, la solución es ácida

$[H^+] = 10^{-7} M$, $pH=7$, en el agua o en una solución neutra

$[H^+] = 10^{-9} M$, $pH=9$, la solución es básica

Generalizando tenemos la siguiente escala de pH .

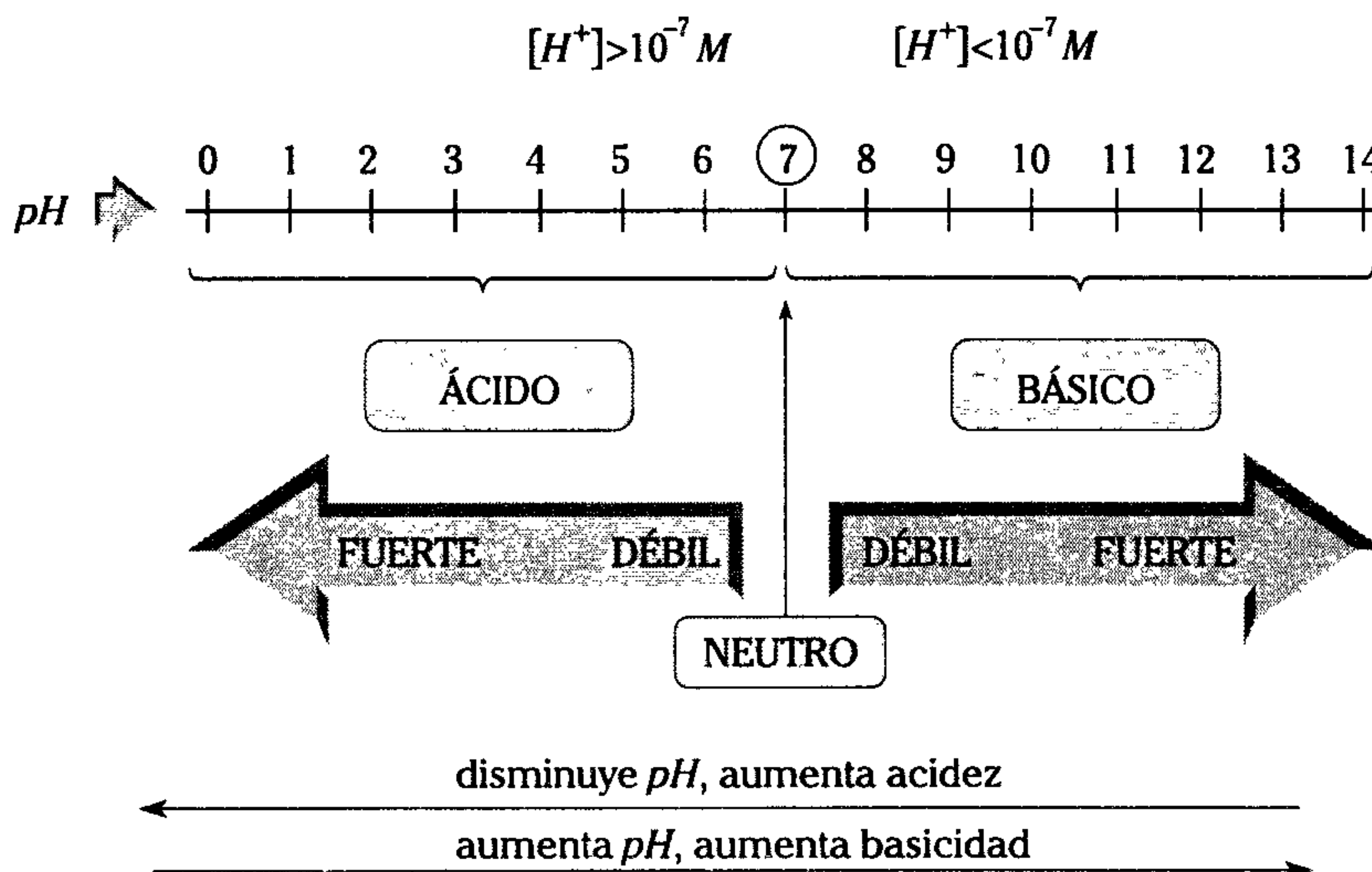


Tabla 6.6 Relación entre el pH y pOH de las soluciones ácidas y básicas.

$[H^+]$	pH		$[OH^-]$	pOH
1×10^0	0	AUMENTA ACIDEZ 	1×10^{-14}	14
1×10^{-1}	1		1×10^{-13}	13
1×10^{-2}	2		1×10^{-12}	12
1×10^{-3}	3		1×10^{-11}	11
1×10^{-4}	4		1×10^{-10}	10
1×10^{-5}	5		1×10^{-9}	9
1×10^{-6}	6		1×10^{-8}	8
1×10^{-7}	7	Neutro	1×10^{-7}	7
1×10^{-8}	8	AUMENTA BASICIDAD 	1×10^{-6}	6
1×10^{-9}	9		1×10^{-5}	5
1×10^{-10}	10		1×10^{-4}	4
1×10^{-11}	11		1×10^{-3}	3
1×10^{-12}	12		1×10^{-2}	2
1×10^{-13}	13		1×10^{-1}	1
1×10^{-14}	14		1×10^0	0

A continuación, veamos algunos ejemplos aplicativos.

Ejemplo aplicativo 1

Calcule la concentración molar del ion hidrógeno en las siguientes muestras:

- Vinagre $pH=3,0$
- Cerveza $pH=4,0$

Resolución

- Si vinagre $pH = 3,0 = -\log[H^+]$,
entonces $[H^+] = 1 \times 10^{-3} M$

- Si cerveza $pH = 4,0 = -\log[H^+]$,
entonces $[H^+] = 1 \times 10^{-4} M$

Se observa que la concentración molar del ion hidrógeno, H^+ , en el caso del vinagre es mayor, por lo tanto es más ácida.

Se concluye que a mayor concentración molar del ion hidrógeno, la solución es más ácida y además queda confirmada la variación inversa entre el grado de acidez de la solución y el valor de pH , así

$pH: 3,0 \quad 4,0$
 ← disminuye pH
 aumenta acidez

Ejemplo aplicativo 2

Determine la concentración molar del ion hidrógeno en las siguientes muestras:

- a. Limpiador doméstico a base de amoníaco

$$pH = 11,5$$

- b. Lágrimas $pH = 7,4$,

Dato: $\log 2 = 0,3$

¿Qué muestra es más básica?

Resolución

- a. Limpiador doméstico a base de amoníaco

$$pH = 11,5 = -\log[H^+]$$

entonces

$$[H^+] = 10^{-11,5} = 10^{-12} \times 10^{0,5} = \sqrt{10} \times 10^{-12}$$

$$[H^+] = 3,16 \times 10^{-12} \text{ M}$$

- b. Lágrimas $pH = 7,4 = -\log[H^+]$

entonces

$$[H^+] = 10^{-7,4} = 10^{-8} \times 10^{0,6} = (10^{0,3})^2 \times 10^{-8}$$

$$[H^+] = (2)^2 \times 10^{-8} = 4 \times 10^{-8} \text{ M}$$

Se observa que la concentración molar de iones hidrógeno, H^+ , en el caso de las lágrimas, es mayor y por lo tanto es más ácida. Luego, el limpiador doméstico es la muestra más básica.

Se concluye que a menor concentración molar del ion hidrógeno (la solución es más básica) mayor pH (menor pOH). Queda demostrado la variación de acidez y basicidad indicada en la escala de pH .

Tabla 6.7 pH y pOH de algunas muestras a 25 °C.

MUESTRA	pH	pOH
Ácido clorhídrico HCl 1 M	0,0	14,0
Jugo gástrico	1,0 – 2,0	13,0 – 12,0
Jugo de limón	2,4	11,6
Vinagre	3,0	11,0
Jugo de toronja	3,2	10,8
Jugo de naranja	3,5	10,5
Agua carbonatada	3,9	10,1
Cerveza	4,0 – 4,5	10 – 9,5
Agua expuesta al aire	5,5	8,5
Agua de mar	8,3	5,7

MUESTRA	pH	pOH
Saliva	6,4 – 6,9	7,6 – 7,1
Leche	6,5	7,5
Agua pura	7,0	7,0
Sangre	7,3 – 7,4	6,7 – 6,6
Lágrimas	7,4	6,6
Sosa para panadería	8,4	5,6
Leche de magnesia	10,6	3,4
Limpiador doméstico a base de amoníaco	11,5	2,5
Soda cáustica (NaOH) 1,0 M	14,0	0,0

A continuación veamos unos ejercicios aplicativos, donde señalaremos cómo se hacen cálculos de pH o pOH en soluciones de electrolitos fuertes (ácidos y bases fuertes) y de electrolitos (ácidos y bases débiles).

Ejercicios aplicativos con electrolitos fuertes

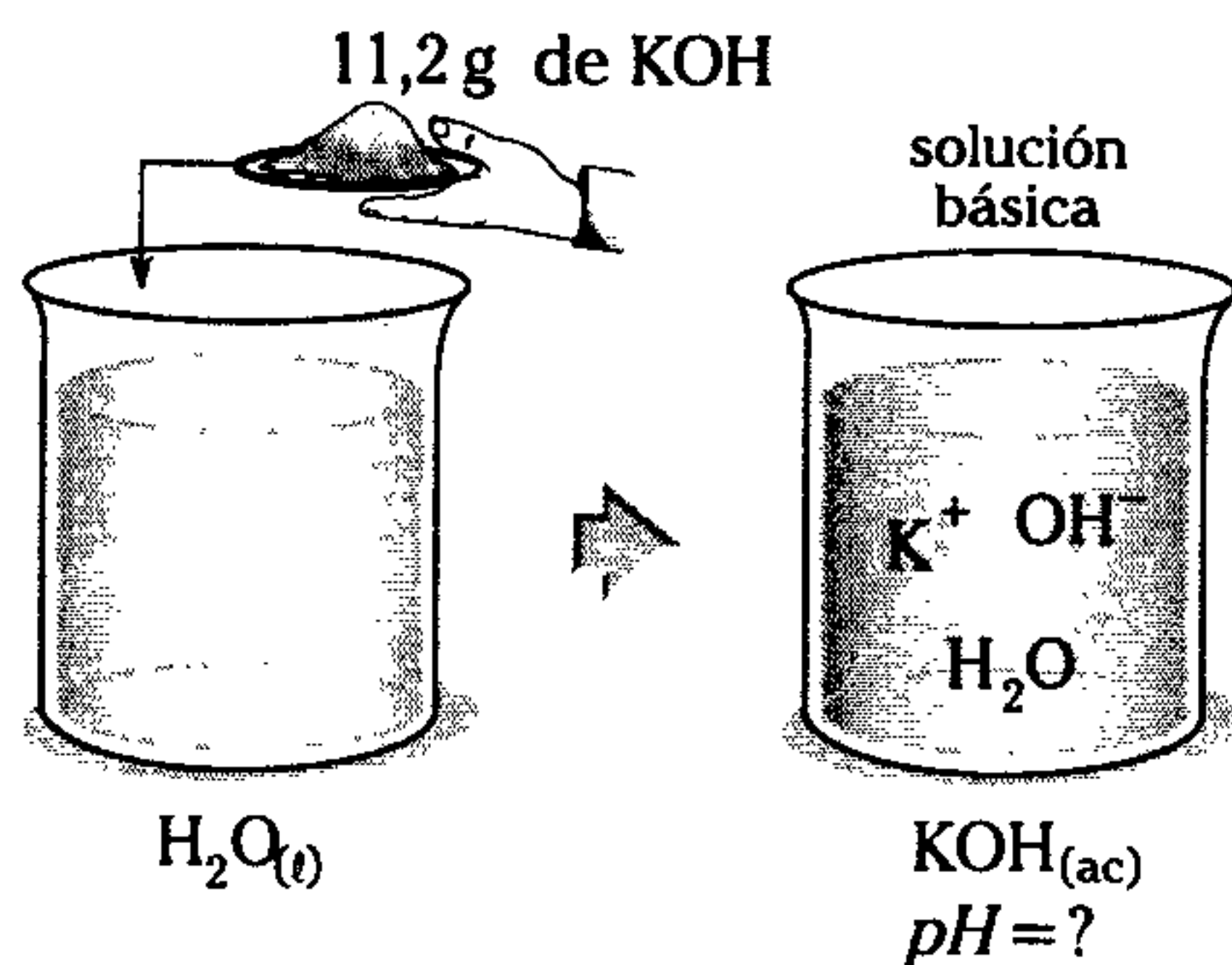
Ejercicio 1

Se disuelven 11,2 g de hidróxido de potasio KOH en agua a 25 °C, obteniéndose un litro de solución. Calcule el pH de la solución formada, llamada potasa cáustica.

Dato: Masa molar (KOH)=56 g/mol

Resolución

Como la solución es básica primero se calculará el pOH y luego el pH .

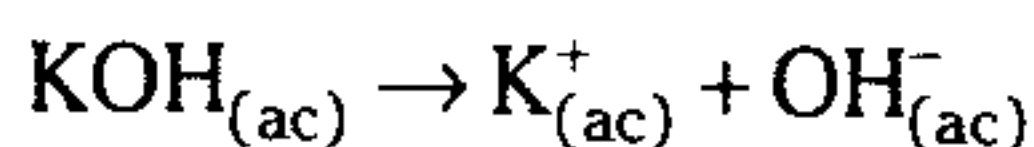


Cálculo de la concentración molar de la base

$$n_{\text{KOH}} = \frac{W_{\text{KOH}}}{PF_{\text{KOH}}} = \frac{11,2}{56} = 0,2 \text{ mol}$$

$$[\text{KOH}] = \frac{n_{\text{KOH}}}{V_{\text{sol}}(\text{L})} = \frac{0,2 \text{ mol}}{1 \text{ L}} = 0,2 \text{ M}$$

El hidróxido de potasio por ser una base fuerte se disocia en 100%, según



$$0,2 \text{ M} \quad 0,2 \text{ M} \quad 0,2 \text{ M}$$

$$pOH = -\log(2 \times 10^{-1}) = 1 - \log 2 = 1 - 0,3 = 0,7$$

Finalmente

$$pH + pOH = 14 \Rightarrow pH = 14 - 0,7 = 13,3$$

Ejercicio 2

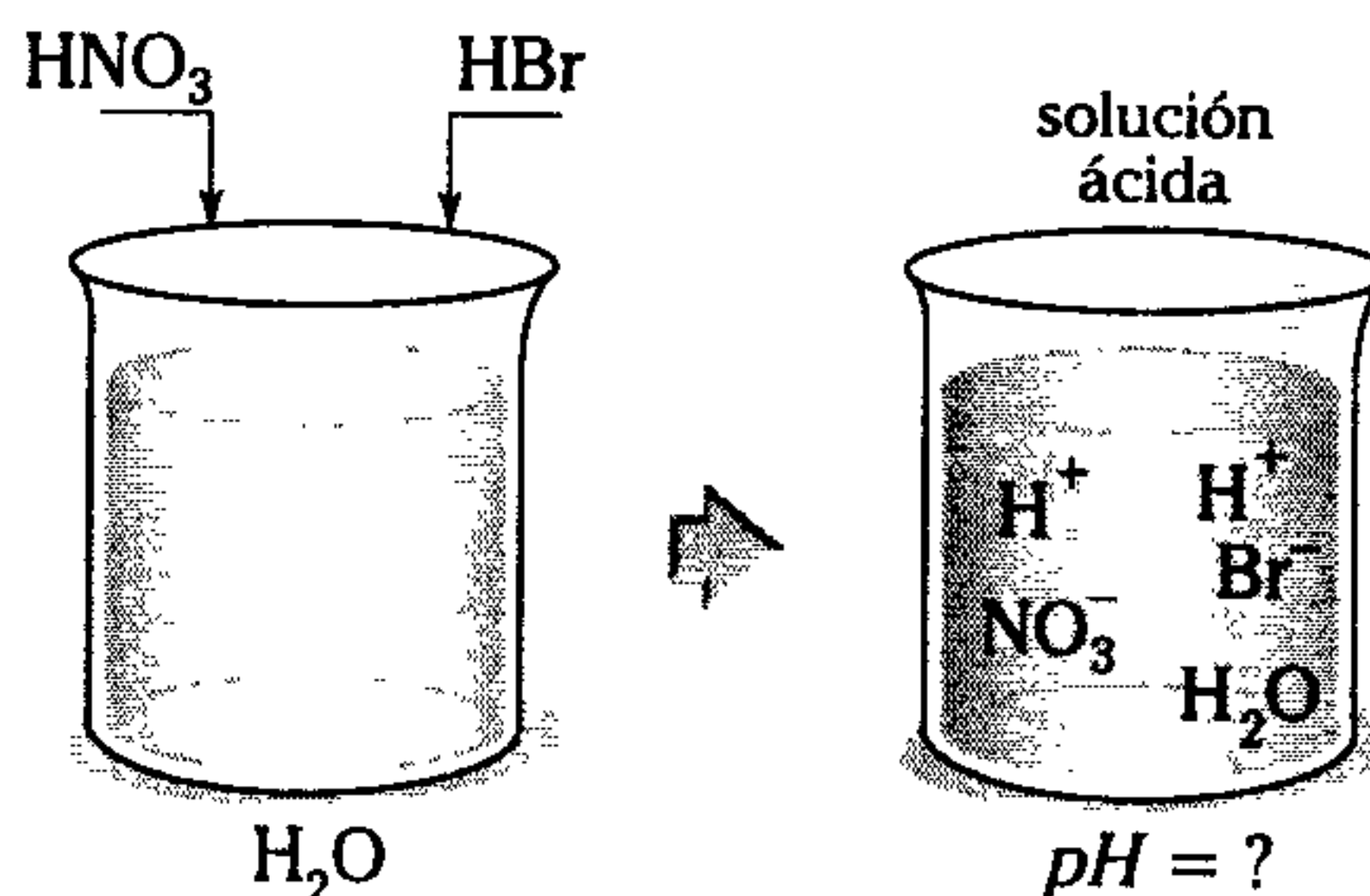
Se mezclan 6,3 g de ácido nítrico, HNO_3 , y 8,1 g de ácido bromhídrico, HBr , en suficiente agua a 25 °C, formándose un litro de solución. Determine el pH de la solución resultante.

Datos: Masas molares (g/mol): $\text{HNO}_3=63$; $\text{HBr}=81$

Resolución

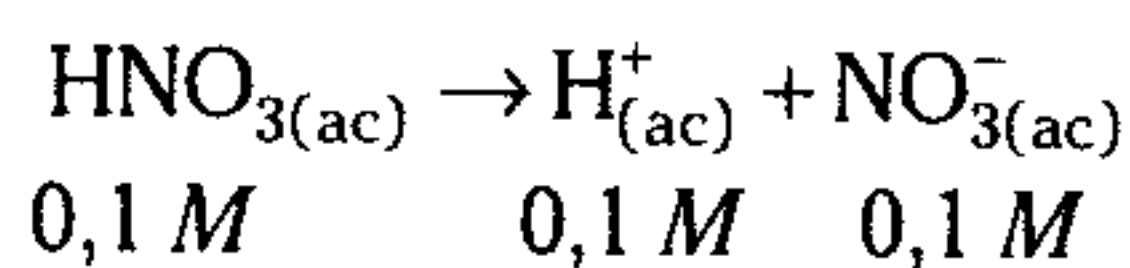
Cada ácido aporta a la solución iones hidrógeno, por lo cual el pH se calculará con la concentración total de H^{+} , así

$$[\text{H}^{+}]_{\text{total}} = [\text{H}^{+}]_{\text{HNO}_3} + [\text{H}^{+}]_{\text{HBr}}$$



$$[\text{HNO}_3] = \frac{W_{\text{HNO}_3}}{M_{\text{HNO}_3} \times V_{\text{sol}}(\text{L})} = \frac{6,3}{63 \times 1} = 0,1 \text{ M}$$

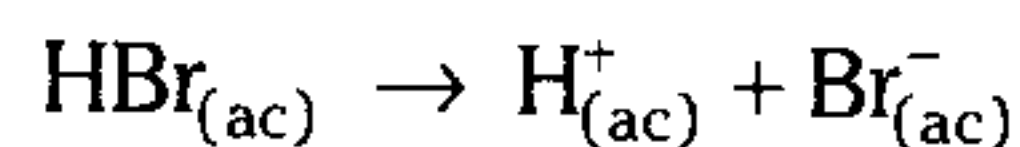
El ácido nítrico se ioniza según



$$0,1 \text{ M} \quad 0,1 \text{ M} \quad 0,1 \text{ M}$$

$$[\text{HBr}] = \frac{W_{\text{HBr}}}{M_{\text{HBr}} \times V_{\text{sol}}(\text{L})} = \frac{8,1}{81 \times 1} = 0,1 \text{ M}$$

El ácido bromhídrico se ioniza según



$$0,1 \text{ M} \quad 0,1 \text{ M} \quad 0,1 \text{ M}$$

Luego

$$[\text{H}^{+}]_{\text{total}} = 0,1 + 0,1 = 0,2 \text{ M}$$

Finalmente

$$pH = -\log(2 \times 10^{-1}) = 0,7$$

Ejercicios aplicativos con electrolitos débiles

Ejercicio 1

El ácido nicotínico (niacina) es monoprotico con fórmula $\text{HC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$. Si una solución acuosa de este ácido tiene una concentración molar de $0,14\text{ M}$, determine el pH de dicha solución.

Datos: $K_a = 1,4 \times 10^{-5}$ a 25°C ; $\log 1,4 = 0,14$

Resolución

Al ser el ácido monoprotico y representarse como HA , su ionización es

$$\text{HA}_{(\text{ac})} \rightleftharpoons \text{H}_{(\text{ac})}^+ + \text{A}_{(\text{ac})}^-$$

[] inicio	$0,14\text{ M}$	0	0
[] ionizada	x	--	--
[] formado	--	x	x
Equilibrio	$0,14 - x$	x	x

La concentración molar del ion hidrógeno se calculará con la constante de acidez.

$$K_a = 1,4 \times 10^{-5} = \frac{x^2}{0,14 - x} \quad (\text{I})$$

como K_a es muy pequeña

$$0,14 - x \approx 0,14$$

entonces, reemplazando en (I)

$$x^2 = 1,4 \times 1,4 \times 10^{-1} \times 10^{-5} = 1,96 \times 10^{-6}$$

$$[\text{H}^+] = x = 1,4 \times 10^{-3}\text{ M}$$

finalmente

$$\text{pH} = -\log(1,4 \times 10^{-3}) = 3 - \log 1,4$$

$$\text{pH} = 3 - 0,14 = 2,86$$

Ejercicio 2

Se tiene una solución de una amina, base monohidroxilada (RNH_2) $0,1\text{ M}$. Si la constante de ionización es 4×10^{-7} , ¿cuál es el pH de la solución?

Resolución

Si la amina se comporta como base monohidroxilada en solución acuosa produce un ion hidróxido OH^- cuando el H_2O se comporta como ácido de Bronsted-Lowry, según la siguiente reacción de protólisis.

$$\text{RNH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{RNH}_3^+ + \text{OH}^-$$

[] inicio	0,1	--		0	0
[] ionizada	x	--		--	--
[] formado	--	--		x	x
Equilibrio	$0,1 - x$	--		x	x

$$K_b = \frac{[\text{RNH}_3^+][\text{OH}^-]}{[\text{RNH}_2]}$$

Reemplazando valores tenemos

$$4 \times 10^{-7} = \frac{x^2}{0,1 - x} \quad (\text{I})$$

como K_b es una cantidad muy pequeña

$$0,1 - x \approx 0,1$$

Reemplazando en (I) tenemos

$$4 \times 10^{-7} \times 10^{-1} = x^2$$

$$[\text{OH}^-] = x = 2 \times 10^{-4}\text{ M}$$

Se sabe que

$$\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-]$$

reemplazando el valor $[\text{OH}^-]$ tenemos

$$\text{pOH} = -\log(2 \times 10^{-4}) = 4 - \log 2$$

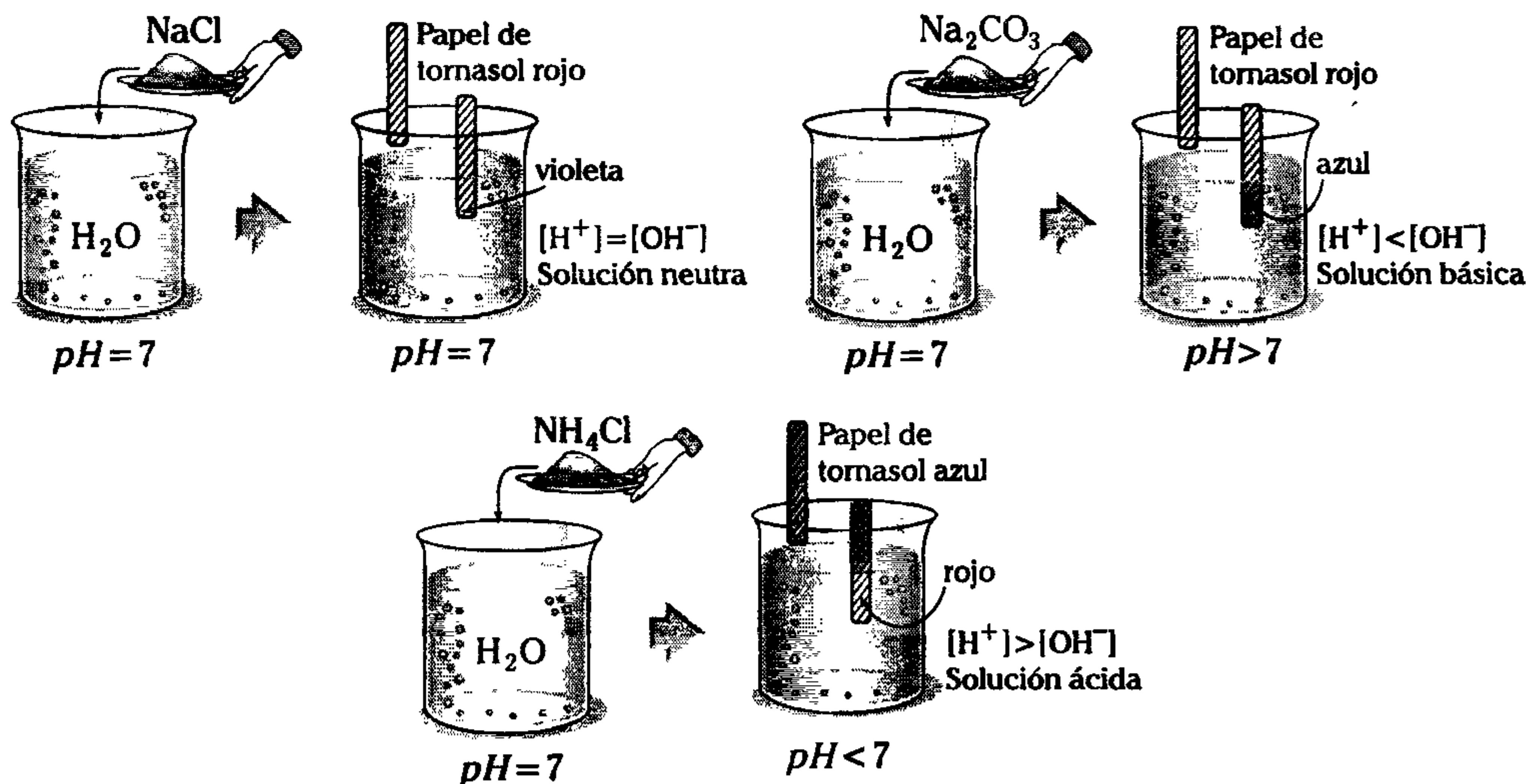
$$\text{pOH} = 4 - 0,3 = 3,7$$

$$\therefore \text{pH} = 14 - 3,7 = 10,3$$

HIDRÓLISIS DE SALES

Cuando disolvemos un ácido en agua la concentración de iones hidronio aumenta, disminuyendo el pH y cuando disolvemos una base en agua la concentración de iones hidróxido aumenta, aumentando el pH . No obstante, ¿qué sucede cuando disolvemos cloruro de sodio (NaCl), carbonato de sodio (Na_2CO_3) y cloruro de amonio (NH_4Cl) en el agua pura?

Experimentalmente se observará lo siguiente:



Definitivamente, las conclusiones experimentales indican que NaCl es una **sal neutra** porque no modifica el pH del agua y la solución resultante es neutra. El carbonato de sodio, Na_2CO_3 , es una **sal básica** porque la solución resultante es básica y el cloruro de amonio, NH_4Cl , es una **sal ácida** porque su solución acuosa tiene carácter ácido.

¿A qué se debe este hecho? Para explicar lo que ocurrió se deben examinar los iones (catión y anión) de la sal que definitivamente tiene que haber reaccionado con el agua, modificando el pH de este (segundo y tercer caso).

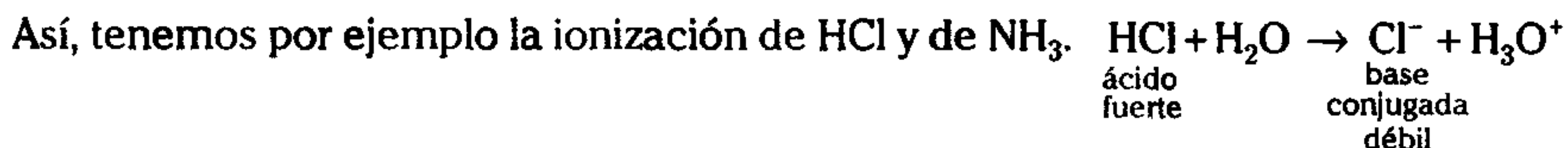
Observación

Las sales se clasifican en ácidas, básicas o neutras, según el carácter de sus soluciones acuosas, es decir, por sus propiedades ácido-base de los iones que las constituyen.

La hidrólisis de una sal consiste en la reacción de los iones (catión y/o anión) con el agua, por lo cual el pH de este cambia.

El agua solo reacciona con iones que son ácidos-bases conjugados fuertes de Brønsted-Lowry o ácidos-bases fuertes de Lewis.

Recuerde que mientras más fuerte es un electrolito, más débil será su conjugado o mientras más débil es un electrolito, más fuerte será su conjugado.



Como el ion cloruro (Cl⁻) es una base conjugada débil, por lo tanto no reacciona con el agua y por ello no modifica el *pH* de esta.

$$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$$

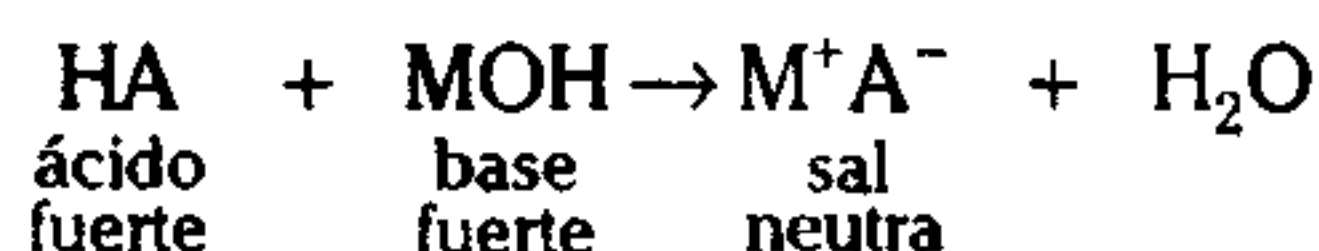
base débil
ácido conjugado fuerte

Como el ion amonio (NH₄⁺) es un ácido conjugado fuerte, reacciona con el agua y debido a ello modifica el *pH* de esta.

CASOS DE HIDRÓLISIS

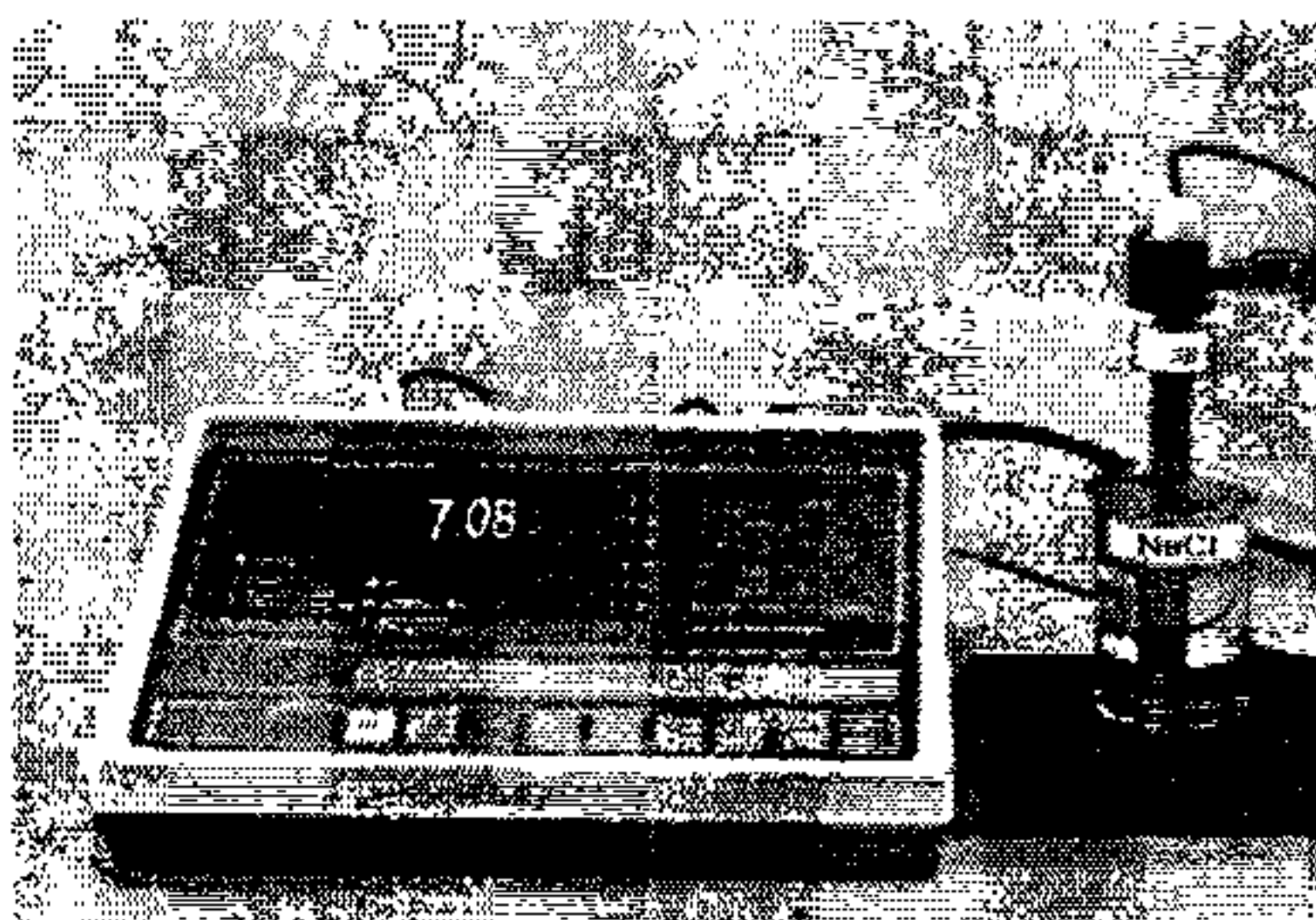
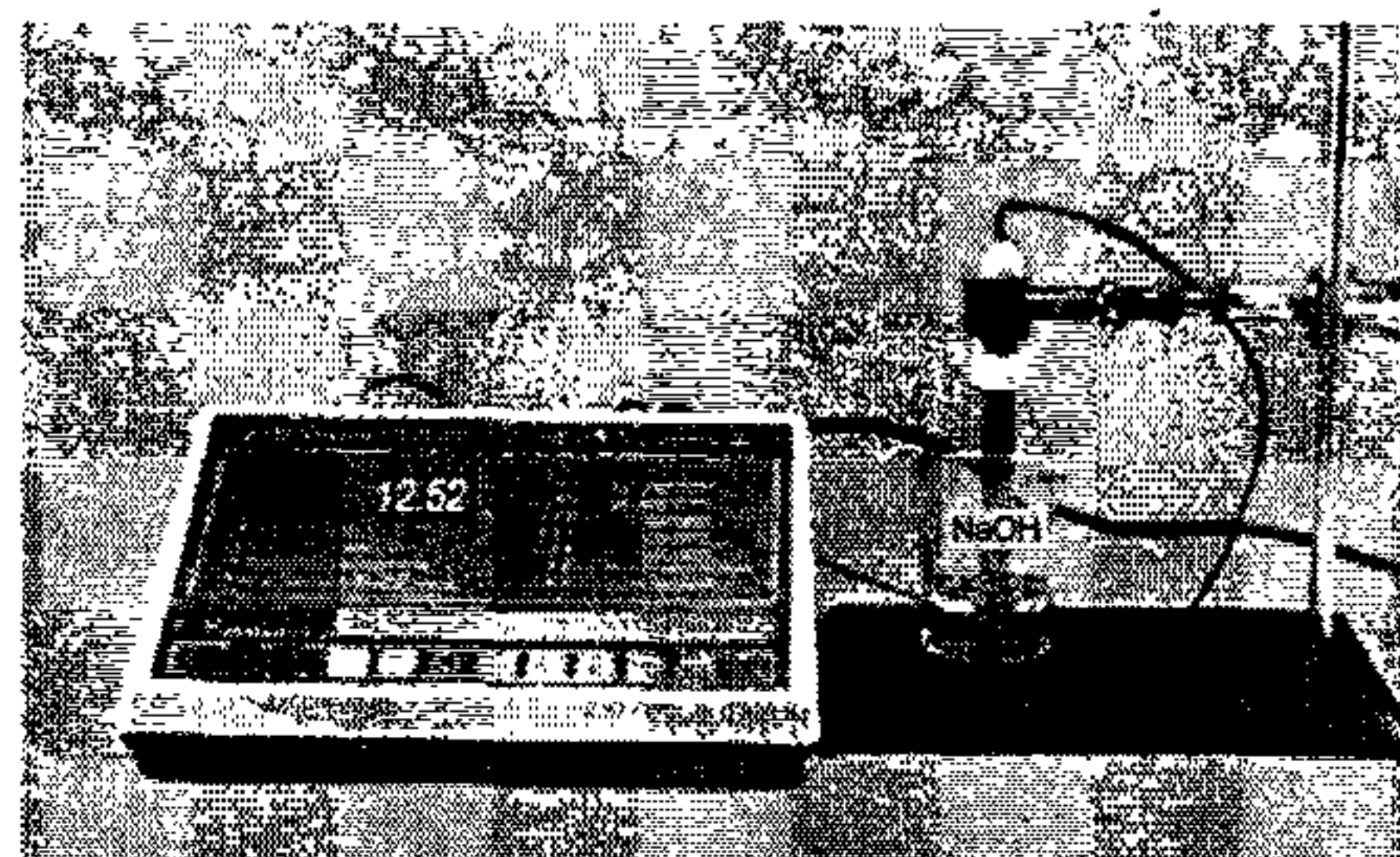
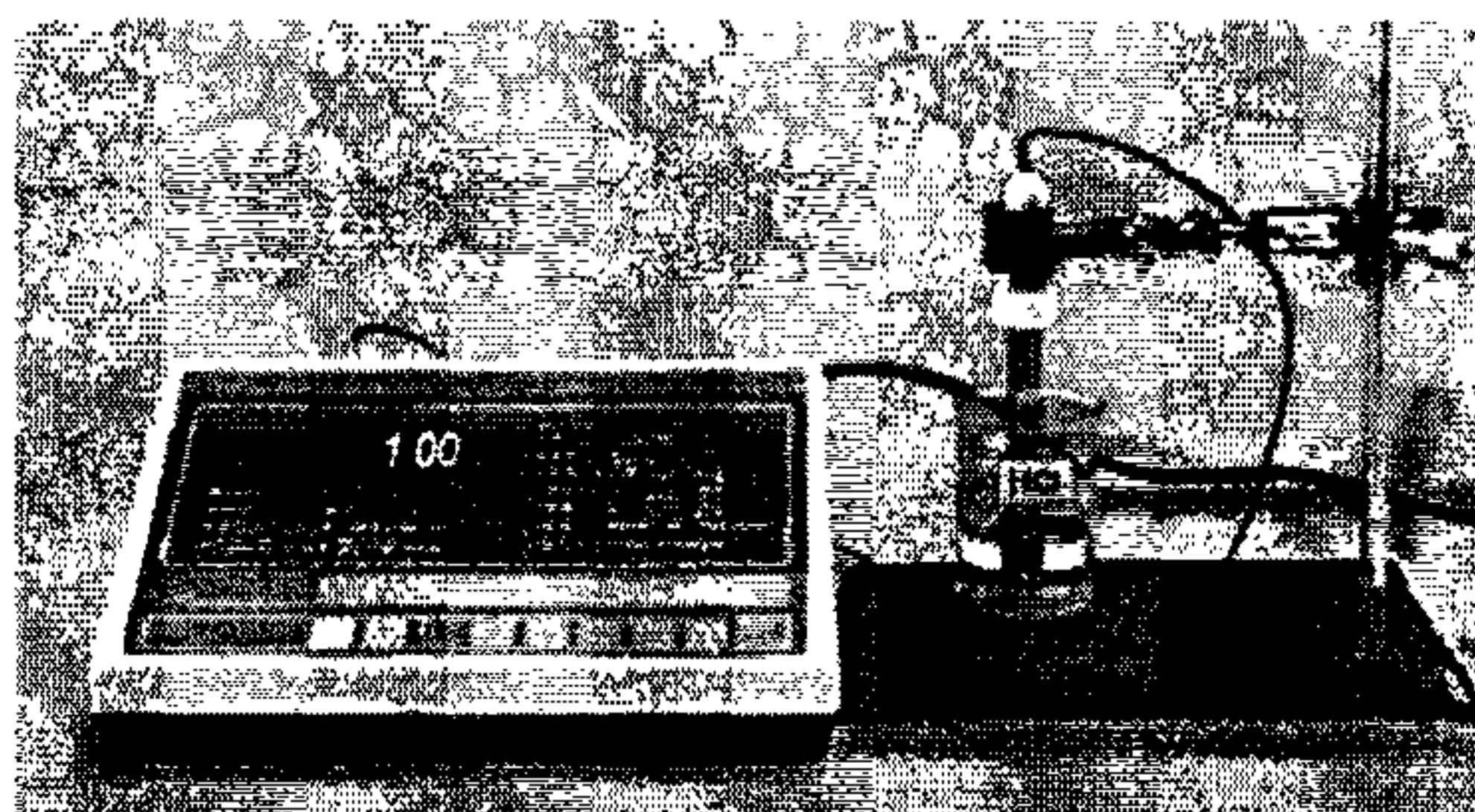
Las sales son compuestos iónicos que principalmente se obtienen en una reacción de neutralización ácido-base, y se presentan los siguientes casos:

Sal que proviene de ácido fuerte y base fuerte

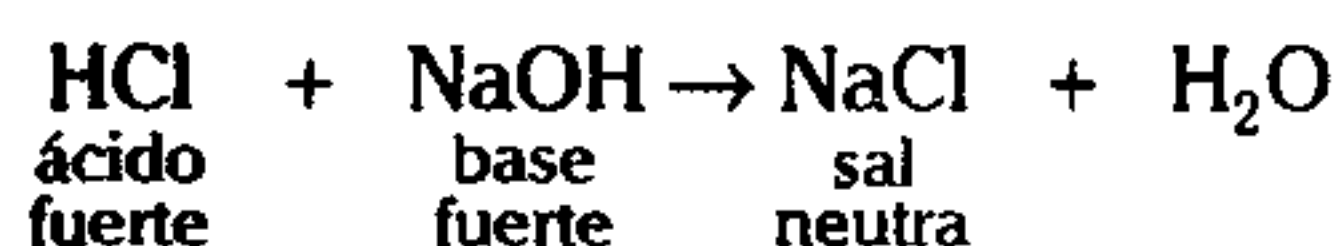


Los iones generados M⁺ y A⁻ son ácidos y bases muy débiles respectivamente, por lo cual no habrá reacción de hidrólisis, manteniéndose el *pH* del agua igual a 7.

Figura 6.3 El pH de HCl 0,1 M es 1,0 y el pH de NaOH 0,1 M es 13,0. Luego de la neutralización completa genera NaCl (sal neutra) cuyo pH es 7.



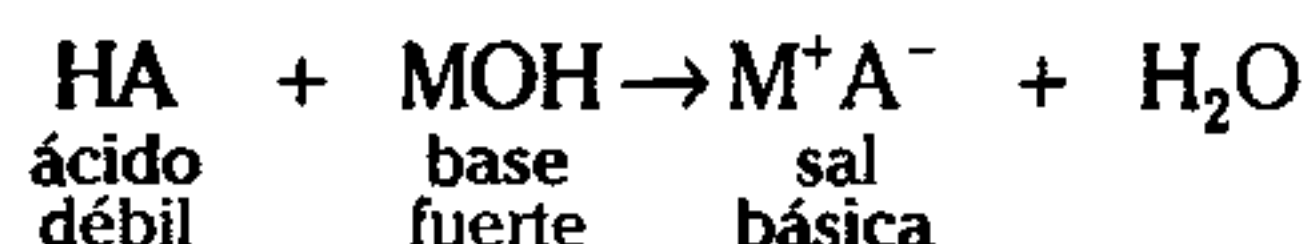
Veamos por ejemplo el caso del cloruro de sodio, NaCl.



Por un lado, el catión sodio, Na^+ , proviene del hidróxido de sodio NaOH (base fuerte), por consiguiente es un ácido débil (de Lewis) y no se hidroliza.

Por otro lado, el anión cloro, Cl^- , proviene del ácido clorhídrico HCl (ácido fuerte), entonces es una base conjugada débil (de Brønsted-Lowry) por lo tanto no se hidroliza. Una sal será neutra cuando contenga los siguientes cationes (Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Ca^{+2} , Sr^{+2} , Ba^{+2}) y los siguientes aniones (ClO_4^- , I^- , Br^- , NO_3^-). Ninguno de estos iones reaccionan con el agua por lo que a 25 °C el pH es 7.

Sal que proviene de ácido débil y base fuerte



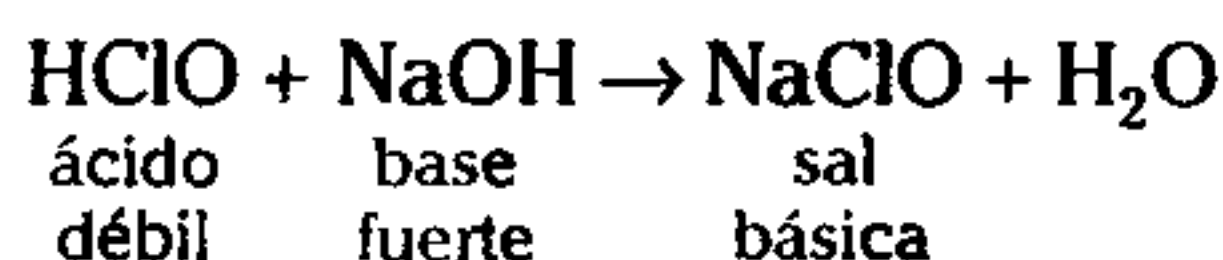
El anión proveniente del ácido será una base conjugada fuerte por lo que se hidroliza, pero el catión de la base fuerte será un ácido débil por lo que no se hidroliza. Como el anión, A^- (tiene carácter básico) reacciona con el agua produciendo más iones OH^- , **aumentando el pH** de ésta,



$$K_h = \frac{K_w}{K_a}$$

La expresión de la constante de hidrólisis (K_h) se demostrará con un ejemplo particular.

Como ejemplo de este caso veamos el hipoclorito de sodio NaClO que resulta de la siguiente reacción:



El anión sodio Na^+ proviene del hidróxido de sodio NaOH (base fuerte), entonces es un ácido de Lewis muy débil y no se hidroliza.

El anión hipoclorito, ClO^- , proviene del ácido hipocloroso, HClO (ácido débil), entonces es una base conjugada fuerte y por lo tanto se hidroliza. Su reacción es la siguiente:



Vemos que la $[\text{OH}^-]$ aumenta, por lo tanto la sal es básica y la solución final también será básica ($\text{pH} > 7$).

Figura 6.4 Una solución de NaClO (sal básica) proviene de un ácido débil, HClO y base fuerte, NaOH. El indicador azul de bromotimol adopta el color azul, lo que demuestra que la solución es básica. El pH medido con el potenciómetro es 9.5.



Como el proceso es reversible, alcanzará el equilibrio, siendo la expresión matemática de la constante de equilibrio

$$K_{eq} = \frac{[HClO][OH^-]}{[ClO^-][H_2O]}$$

Ya que la solución acuosa es diluida, la concentración del agua es casi constante, entonces tenemos

$$K_{eq} \times [H_2O] = \frac{[HClO][OH^-]}{[ClO^-]}$$

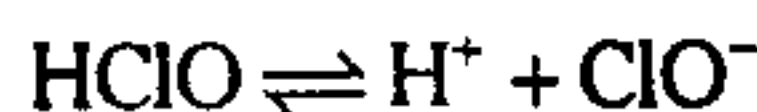
Al producto $K_{eq}[H_2O]$ se le llama **constante de hidrólisis, K_h** . Si multiplicamos y dividimos por la concentración molar del ion hidrógeno $[H^+]$, veremos que esta constante se puede expresar en función de dos constantes estudiadas anteriormente.

$$K_h = \frac{[HClO][OH^-][H^+]}{[ClO^-][H^+]} \xleftarrow{\frac{1}{K_a}} \Rightarrow K_h = \frac{K_w}{K_a}$$

donde

K_w : es la constante del producto iónico del agua.

K_a : es la constante de acidez del HClO.



$$K_a = \frac{[H^+][ClO^-]}{[HClO]} = 3,2 \times 10^{-8} \text{ a } 25^\circ C$$

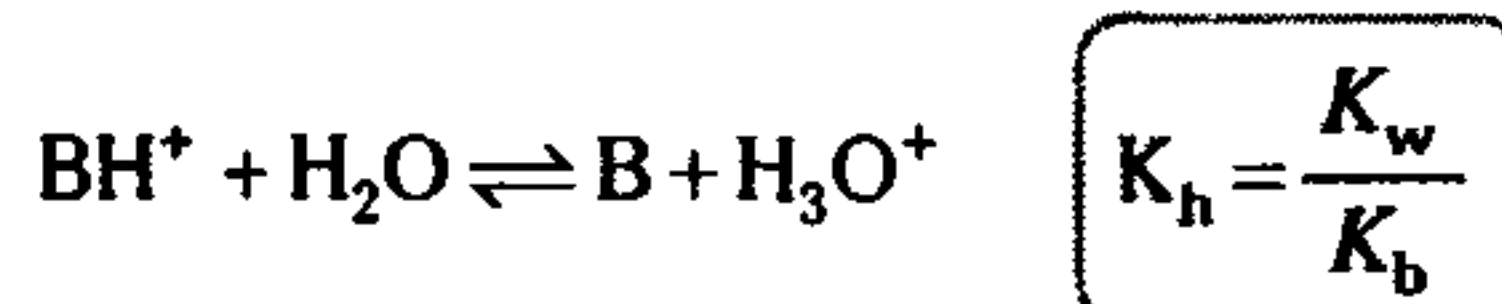
A $25^\circ C$ la constante de hidrólisis de NaClO será

$$K_h = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1,0 \times 10^{-14}}{3,2 \times 10^{-8}} = 3,12 \times 10^{-7}$$

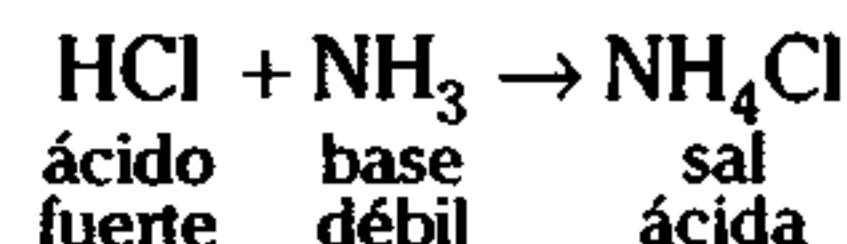
Sal que proviene de ácido fuerte y base débil



El anión proveniente del ácido (A^-) será una base conjugada débil por lo que no se hidroliza, pero el catión (BH^+) de la base débil será un ácido conjugado fuerte por lo que se hidroliza y produce así más iones H_3O^+ , disminuyendo el pH del agua ($pH < 7$).



Como ejemplo de este caso analizaremos el cloruro de amonio (NH_4Cl) que resulta de la siguiente reacción:



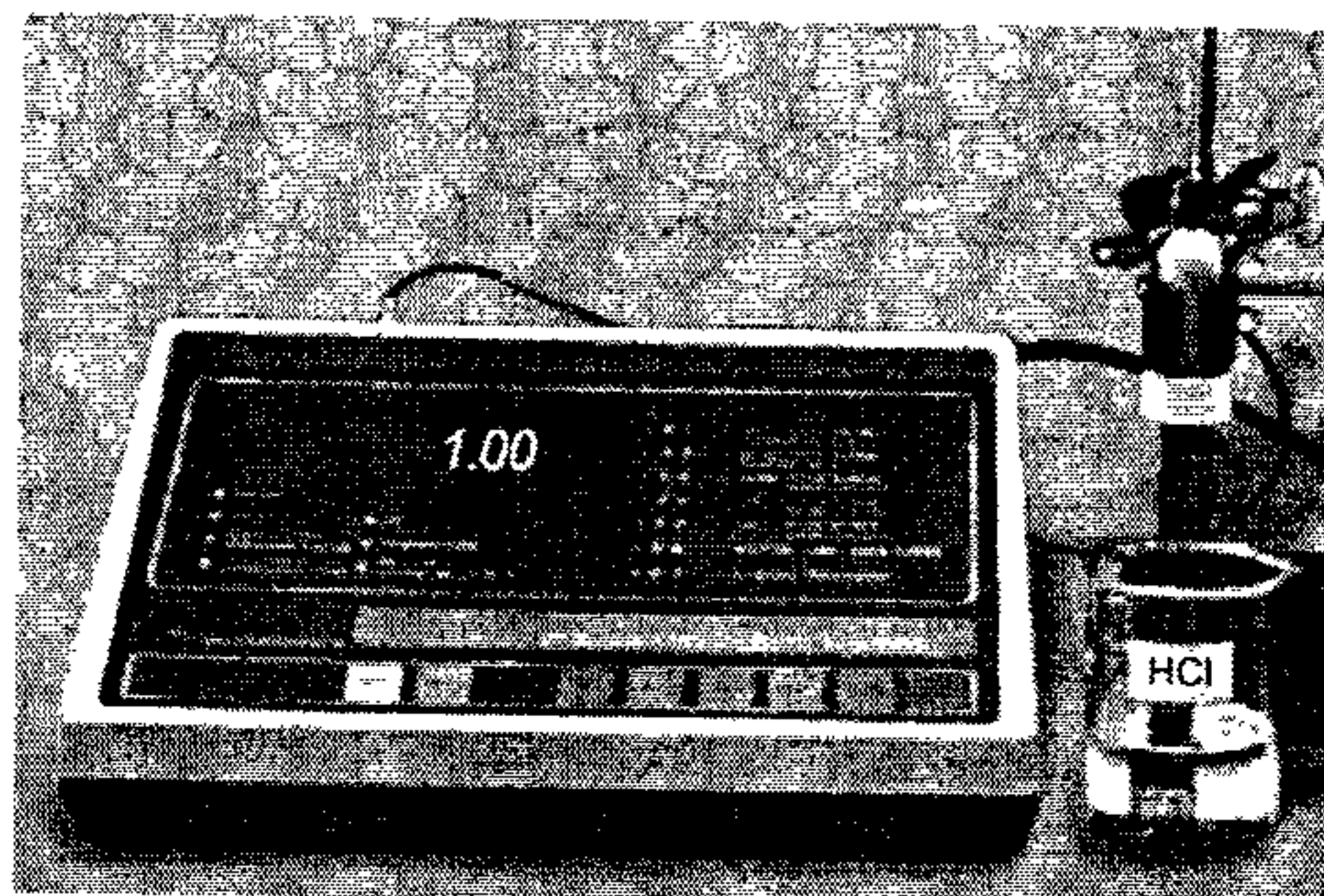
El anión cloruro Cl^- proviene del ácido clorhídrico HCl (ácido fuerte), entonces es una base conjugada débil (de Brönsted-Lowry), por ello no se hidroliza.

El catión amonio, NH_4^+ , proviene del amoníaco, NH_3 (base débil), el cual por ser un ácido conjugado fuerte (de Brönsted-Lowry) se hidroliza, siendo la reacción de hidrólisis



Como se puede observar, esta reacción genera iones hidronio (que son equivalentes a los iones hidrógeno) aumentando la $[H_3O^+]$, entonces la solución final será ácida ($pH < 7$). Esto indica que el NH_4Cl es una sal ácida.

Figura 6.5 El pH de HCl 0,1 M es 1,0 y de NH₃ 0,1 es 11,0. Luego de la neutralización, genera la sal NH₄Cl, cuya solución tiene un pH=5,0. Esto demuestra que la solución es ácida.



Como el proceso es reversible alcanzará el equilibrio, siendo la expresión matemática de la constante de equilibrio

$$K_{eq} = \frac{[NH_3][H_3O^+]}{[NH_4^+][H_2O]}$$

Ya que la solución acuosa es diluida, la concentración del agua es casi constante, entonces

$$K_{eq}[H_2O] = \frac{[NH_3][H_3O^+]}{[NH_4^+]}$$

Al igual que en el caso anterior, al producto $K_{eq}[H_2O]$ se le llama constante de hidrólisis, K_h .

Si multiplicamos y dividimos por la concentración molar de iones hidróxido $[OH^-]$, veremos que esta constante se puede determinar usando dos constantes estudiadas anteriormente:

$$K_h = \frac{[NH_3][H_3O^+][OH^-]}{[NH_4^+][OH^-]} \xleftarrow{\frac{1}{K_b}} \Rightarrow \boxed{K_h = \frac{K_w}{K_b}}$$

donde

K_b : Es la constante de basicidad del amoniaco ($1,8 \times 10^{-5}$).

A 25 °C la constante de hidrólisis del NH₄Cl será

$$K_h = \frac{K_w}{K_b} = \frac{1,0 \times 10^{-14}}{1,8 \times 10^{-5}} = 5,56 \cdot 10^{-10}$$

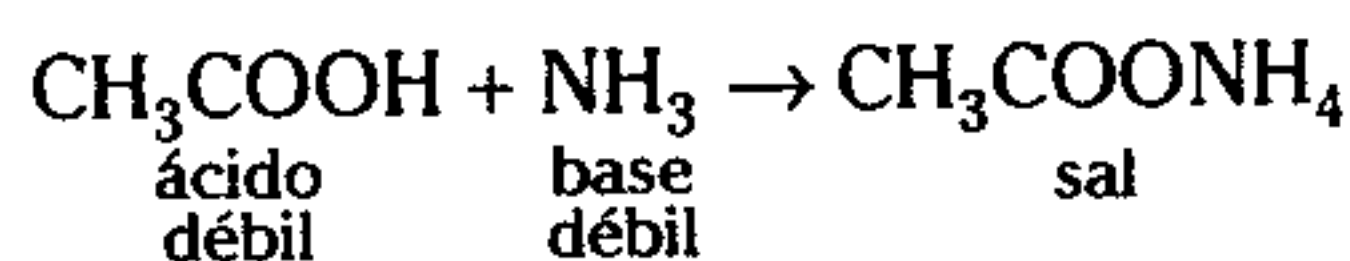
Sal que proviene de ácido débil y base débil



En este caso ambos iones A^- y BH^+ de la sal son conjugados fuertes ya que provienen de electrolitos débiles. Para determinar lo que sucede con el pH del agua al disolver este tipo de sal se debe evaluar las constantes de ionización de los electrolitos.

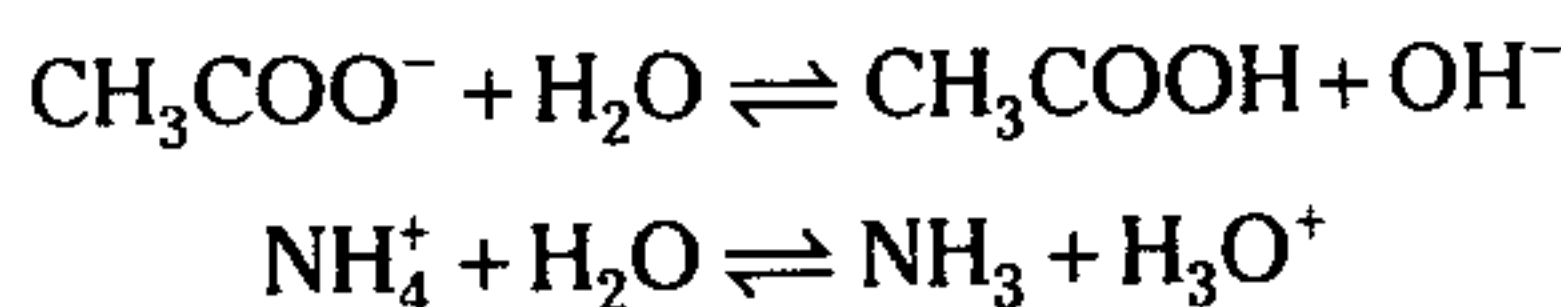
1. Si las constantes de ionización del ácido y la base son iguales o muy semejantes ($K_a = K_b$) ambos iones conjugados tendrán la misma fuerza, por lo que reaccionarán con la misma intensidad con el agua manteniendo $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$, por lo tanto su pH no se altera, es decir, la sal será neutra.

Veamos una sal de este tipo el acetato de amonio ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$), que resulta de la siguiente reacción:



- El ion acetato (CH_3COO^-) proviene del ácido acético (CH_3COOH) cuya constante de acidez es $1,8 \times 10^{-5}$ a 25°C .
- El ion amonio (NH_4^+) proviene del amoníaco (NH_3), cuya constante de basicidad es $1,8 \times 10^{-5}$ a 25°C .

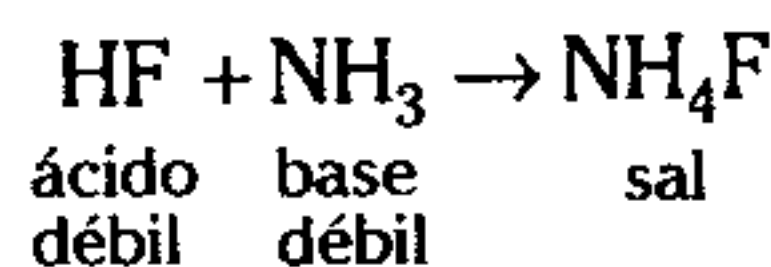
Ambos iones reaccionan con la misma intensidad con el agua, ya que $K_a = K_b$, siendo las reacciones



En el equilibrio, la concentración molar de los iones H_3O^+ y OH^- son iguales, por lo que el pH del agua se mantiene inalterable. El acetato de amonio, $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, es una sal neutra.

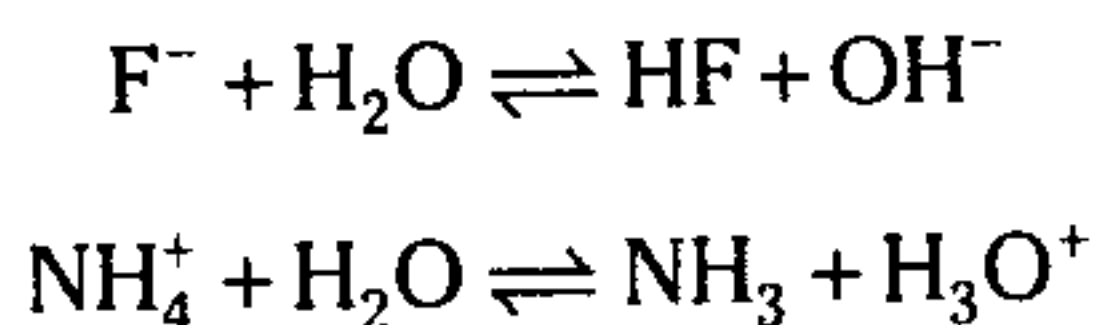
2. Si la constante de ionización del ácido débil es mayor que la constante de la base débil ($K_a > K_b$), entonces su ion conjugado será más débil, por lo que la solución final será ácida ($pH < 7$).

Un ejemplo de este caso es el fluoruro de amonio (NH_4F), que resulta de la siguiente reacción:



- El ion fluoruro (F^-) proviene del ácido fluorhídrico (HF) cuya constante de ionización es $6,7 \times 10^{-4}$.
- El ion amonio (NH_4^+) proviene del amoníaco (NH_3) cuya constante de ionización es $1,8 \times 10^{-5}$.

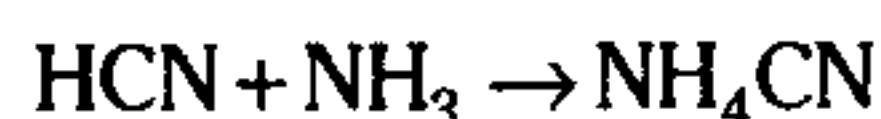
Ambos iones reaccionan con el agua (se hidrolizan), según



Pero, como el ion amonio es más fuerte (ya que proviene de un electrolito más débil) que el ion fluoruro, la concentración molar del ion H_3O^+ es mayor que la concentración molar del ion OH^- , por ello la solución final será ácida ($pH < 7$). El fluoruro de amonio, NH_4F , es una sal ácida.

3. Si la constante de ionización del ácido débil es menor que la constante de la base débil ($K_b > K_a$), entonces su ion conjugado será más fuerte, por lo que la solución final será básica ($pH > 7$).

Un caso de este tipo es el cianuro de amonio (NH_4^+CN^-), que se obtiene mediante la siguiente reacción:



- El ion cianuro (CN^-) proviene del ácido cianhídrico (HCN), cuya constante de ionización es $4,9 \times 10^{-10}$.
 - El ion amonio (NH_4^+) proviene del amoníaco (NH_3), cuya constante de ionización es $1,8 \times 10^{-9}$.
- Ambos iones reaccionan con el agua (se hidrolizan).



Al ser el ion cianuro (CN^-) más fuerte (ya que proviene de un electrolito más débil) que el ion amonio, la concentración molar de los iones H_3O^+ es menor que la concentración molar de los iones OH^- . Así la solución final será básica ($pH > 7$), ya que el NH_4CN es una sal básica.

Tabla 6.8 Cuadro resumen de los diferentes tipos de sales.

SAL QUE PROVIENE DE	EJEMPLOS	IONES QUE SE HIDROLIZAN	pH DE LA SOLUCIÓN FINAL
Ácido fuerte y base fuerte	NaCl , KNO_3 , LiBr , BaI_2 , KClO_4 , etc.	Ninguno	= 7 (solución neutra)
Ácido débil y base fuerte	CH_3COONa , KNO_2 , $\text{Ca}(\text{CN})_2$, etc.	Anión	> 7 (solución básica)
Ácido fuerte y base débil	NH_4Cl , NH_4NO_3 , etc.	Catión	< 7 (solución ácida)
Ácido débil y base débil	NH_4NO_2 , NH_4CN , $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, etc.	Anión y catión	> 7 si $K_b > K_a$ = 7 si $K_b = K_a$ < 7 si $K_b < K_a$

En conclusión, las reacciones de hidrólisis son generalmente reacciones de protólisis (reacciones de Brönsted-Lowry), siendo la constante de hidrólisis

$$K_h = \frac{K_w}{K_a} \quad \text{o} \quad K_h = \frac{K_w}{K_b}$$

GRADO DE HIDRÓLISIS (α_h)

Como la reacción de hidrólisis es un proceso reversible, el grado de hidrólisis nos indica la fracción molar del ion conjugado fuerte que reacciona con el agua.

$$\alpha_h = \frac{[]_{\text{hidrolizada}}}{[]_{\text{inicial}}}$$

PORCENTAJE DE HIDRÓLISIS

Nos indica el porcentaje de la concentración molar total del ion conjugado fuerte que reacciona con el agua.

$$\% \alpha_h = \frac{[]_{\text{hidrolizada}}}{[]_{\text{inicial}}} 100 \quad \text{o} \quad \% \alpha_h = \alpha_h \times 100$$

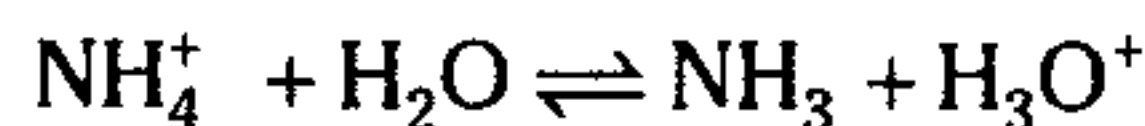
Cuando la constante de hidrólisis, K_h es mayor, el porcentaje de hidrólisis también será mayor.

Ejemplo aplicativo 1

Se pide evaluar el pH y grado de hidrólisis de una solución de cloruro de amonio, NH_4Cl 0,1 M
 $K_b(\text{NH}_3) = 1,8 \times 10^{-5}$

Resolución

Analizando la composición de la sal NH_4Cl : el anión Cl^- no se hidroliza porque es base conjugada débil del ácido fuerte, HCl ; el catión NH_4^+ se hidroliza porque es ácido conjugado fuerte de base débil, NH_3 . La reacción de hidrólisis es



[] _{inicio}	0,1	--	0	0
[] _{hidrolizada}	x	--	--	--
[] _{formada}	--	--	x	x
Equilibrio	$0,1 - x$	--	x	x

Evaluamos el valor de x con la constante de equilibrio, K_h

$$K_h = \frac{K_w}{K_b} = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]}$$

Reemplazando valores y efectuando tenemos

$$\frac{10^{-14}}{1,8 \times 10^{-5}} = \frac{x^2}{0,1 - x} \approx \frac{x^2}{0,1}$$

$$x^2 = \frac{10^{-15}}{1,8 \times 10^{-5}} = 0,56 \times 10^{-10}$$

$$x = 0,74 \times 10^{-5} \text{ mol/L} = [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$pH = -\log(0,74 \times 10^{-5}) = 5 - \log 0,74$$

$$pH = 5 - (-0,13) = 5,13 < 7 \text{ (ácida)}$$

$$\alpha_h = \frac{x}{0,1} = \frac{0,74 \times 10^{-5}}{0,1} = 7,4 \times 10^{-5}$$



Observación

Si el catión se hidroliza, la sal es ácida y si el anión se hidroliza, la sal es básica.

Ejemplo aplicativo 2

Se tiene una solución acuosa de benzoato de sodio, C_6H_5COONa $0,15\text{ M}$. Se pide calcular

1. El porcentaje de hidrólisis.
2. El pH de la solución a $25\text{ }^\circ\text{C}$.

Dato: $K_a(C_6H_5COOH) = 6,0 \times 10^{-5}$

Resolución

Como el benzoato de sodio proviene de una base fuerte ($NaOH$) y del ácido débil (C_6H_5COOH) el anión de la sal se hidrolizará, siendo la reacción de hidrólisis



[] _{inicio}	$0,15\text{ M}$	--	0	0
[] _{hidrolizada}	x	--	--	--
[] _{formada}	--	--	x	x
Equilibrio	$0,15 - x$	--	x	x

En esta reacción se producen iones hidróxido, por lo cual la solución final es básica.

El valor de x se determinará con la constante de hidrólisis.

$$K_h = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1,0 \times 10^{-14}}{6,0 \times 10^{-5}} = \frac{x^2}{0,15 - x} \quad (I)$$

Como $K_h \ll 1$

$$0,15 - x \approx 0,15\text{ M}$$

Reemplazando en (I) y efectuando se tiene

$$x^2 = 25 \times 10^{-12} \Rightarrow [OH^-] = x = 5 \times 10^{-6}\text{ M}$$

$$1. \quad \% \alpha_h = \frac{5 \times 10^{-6}\text{ M}}{0,15\text{ M}} \times 100 = 0,0033\%$$

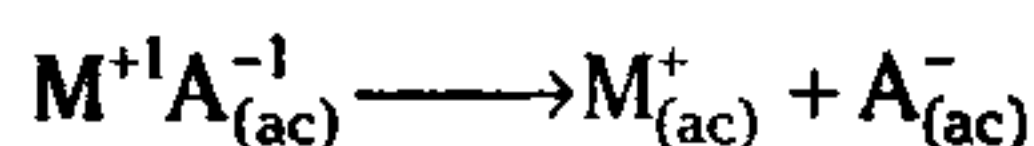
$$2. \quad pOH = -\log[OH^-] = -\log(5 \times 10^{-6}) = 5,3$$

Entonces

$$pH = 14 - 5,3 = 8,7 > 7 \text{ (básico)}$$

Nota

Una sal de fórmula general M^+A^- que es soluble en agua, se disocia totalmente según



Por lo tanto, la concentración molar del catión M^+ y anión A^- es igual a la concentración molar de la sal.

$$[MA] = [M^+] = [A^-]$$

Debido a ello, en los ejemplos ilustrativos anteriores hemos considerado que

$$[NH_4^+Cl^-] = [NH_4^+] = [Cl^-] = 0,1\text{ M}$$

$$[C_6H_5COO^-Na^+] = [C_6H_5COO^-] = [Na^+] = 0,15\text{ M}$$

REGLAS PRÁCTICAS PARA PREDECIR SI UNA SAL ES ÁCIDA, BÁSICA O NEUTRA

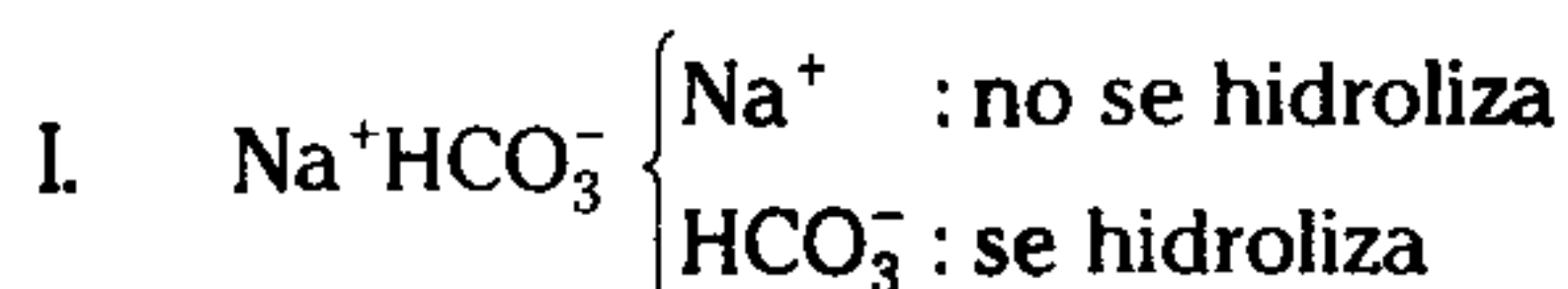
- Los cationes de bases fuertes (Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Ca^{+2} , Sr^{+2} y Ba^{+2}) no se hidrolizan porque son ácidos de Lewis débiles.
- Los aniones de ácidos fuertes (Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- y ClO_4^-) no se hidrolizan porque son bases conjugadas débiles.
- El ácido sulfúrico, H_2SO_4 , es un ácido fuerte diprótico, como ya señalamos oportunamente, se ioniza en dos etapas generando dos aniones: HSO_4^- (de carácter ácido) y SO_4^{2-} (de carácter básico relativamente débil) que se hidrolizan.

Ejemplo aplicativo 3

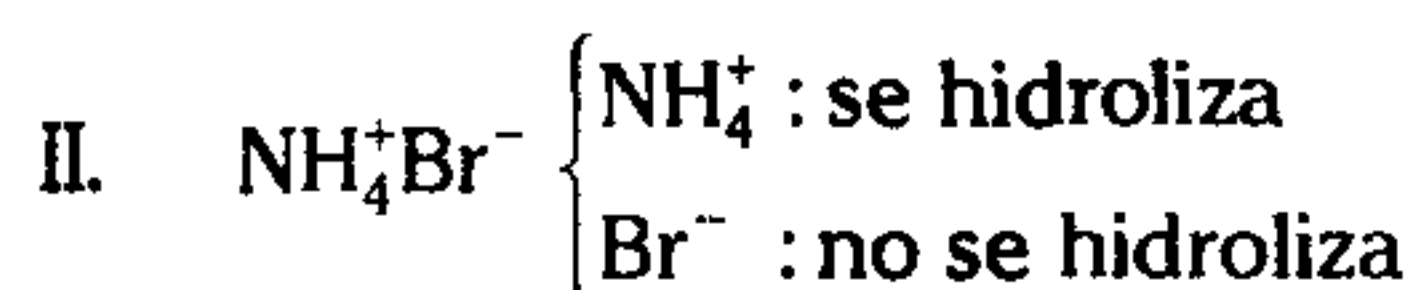
¿Qué sal disminuye el pH del agua al disolverlos en ésta?

**Resolución**

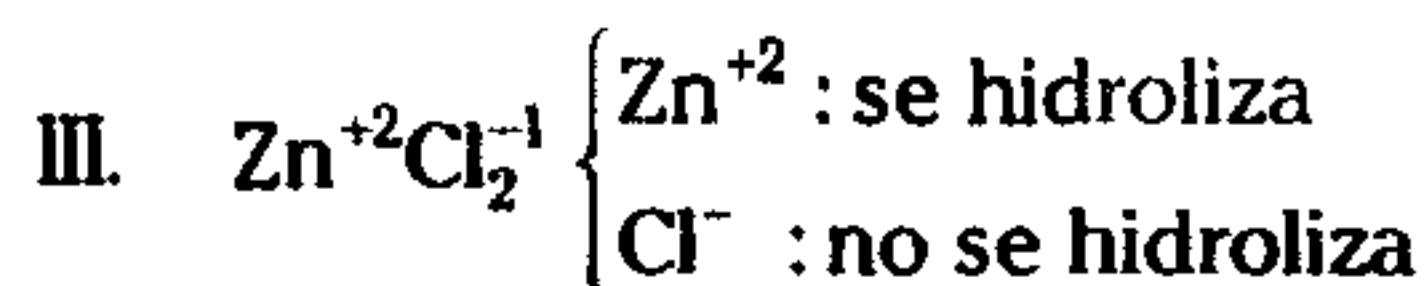
Considerando la regla general analizamos el catión y anión de cada sal.



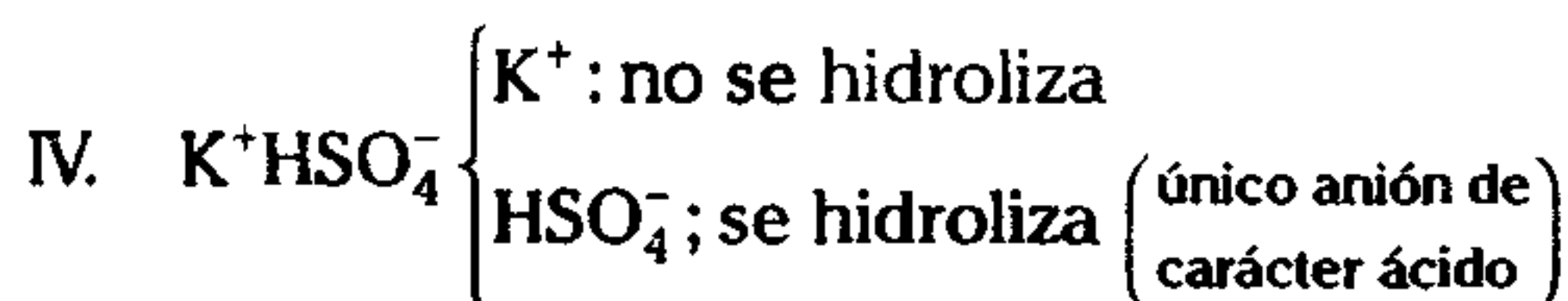
Por lo tanto la sal es básica, entonces aumenta el pH del agua ($pH > 7$).



Por lo tanto la sal es ácida, entonces disminuye el pH del agua ($pH < 7$).



Por lo tanto la sal es ácida, de ahí que disminuya el pH del agua ($pH < 7$).



Por lo tanto la sal es ácida, que disminuye el pH del agua ($pH < 7$).

Entonces II, III y IV son sales ácidas, que disminuyen el pH del agua.

EFECTO DEL ION COMÚN

Si a una solución de un ácido débil se le agrega un ácido fuerte o una sal soluble de dicho ácido débil, el pH de la solución se modifica y el grado de ionización disminuye. Este fenómeno se llama **efecto del ion común** que igualmente ocurre cuando a una solución de una base débil se le agrega una base fuerte o una sal soluble de dicha base débil.

Figura 6.6 Efecto del ion común. (a) Se tiene una solución saturada de acetato de plata, CH_3COOAg .

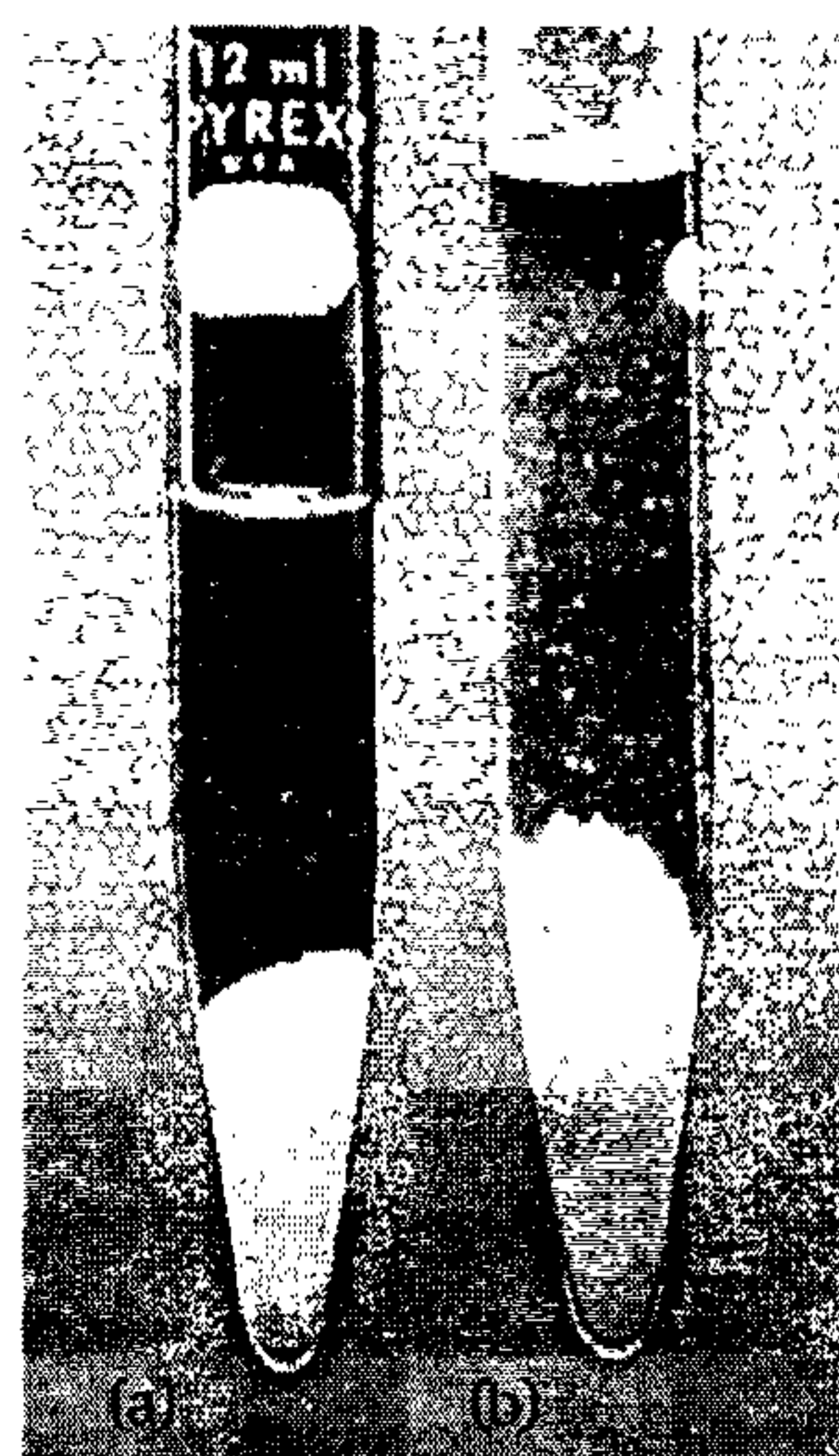
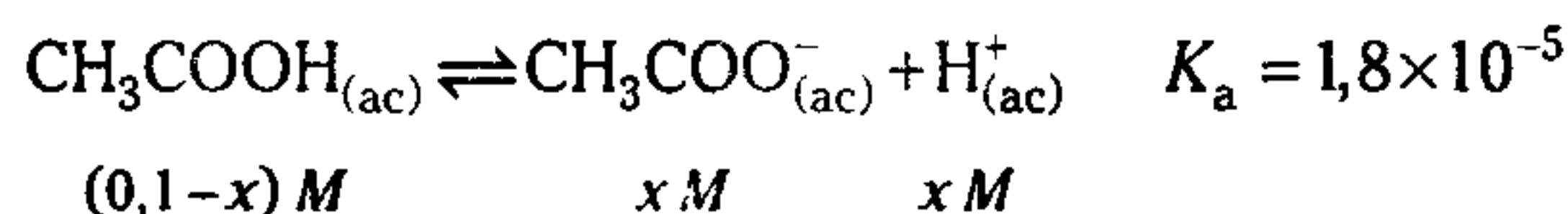


(b) Cuando se agrega AgNO_3 al tubo de ensayo, el equilibrio se corre a la izquierda (porque la $[\text{Ag}^+]$ aumenta) para formar más CH_3COOAg , tal como se observa en el tubo de la derecha.

Ejemplo aplicativo 1

Se tiene un litro de una solución acuosa $0,1\text{ M}$ de ácido acético, CH_3COOH . Se le añade $0,1\text{ mol}$ de ácido clorhídrico, HCl . Determine el cambio de pH y el cambio del grado de ionización. $K_a = 1,8 \times 10^{-5}$.

Analicemos el fenómeno antes de agregar HCl y luego de agregar HCl . Al inicio, antes de agregar el electrolito fuerte (HCl) tenemos el siguiente equilibrio

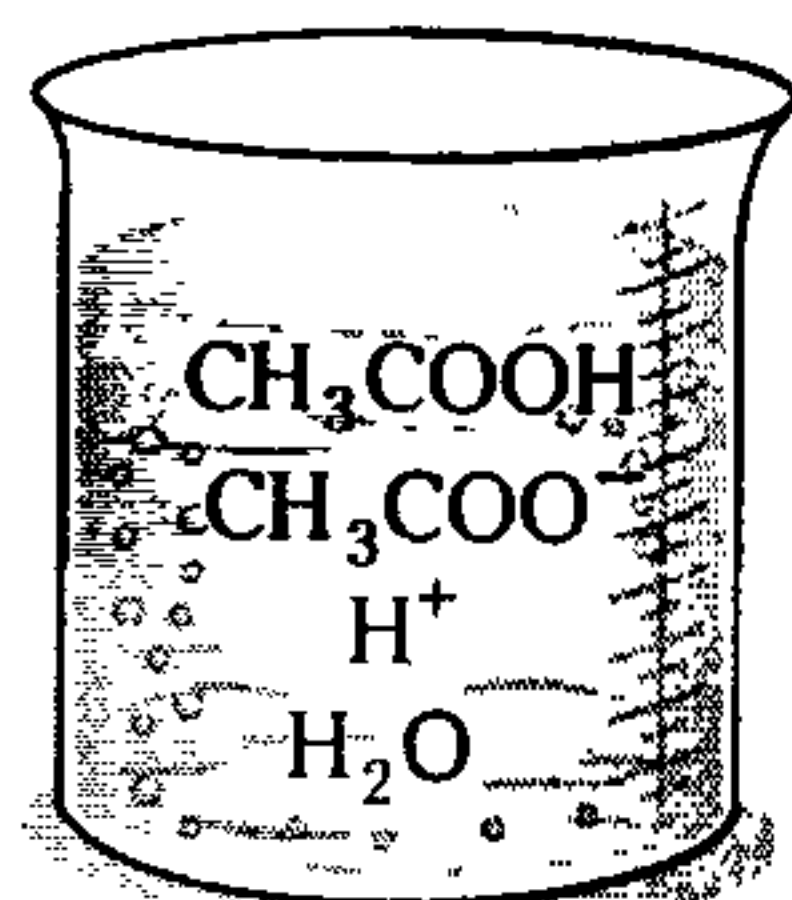


Calculemos el valor de x

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{H}^+] = x$$

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

$$\Rightarrow 1,8 \times 10^{-5} = \frac{x^2}{0,1 - x}$$



disolución inicial

Como $K_a \ll 1$

$$0,1 - x \approx 0,1 \Rightarrow x^2 = 1,8 \times 10^{-6}$$

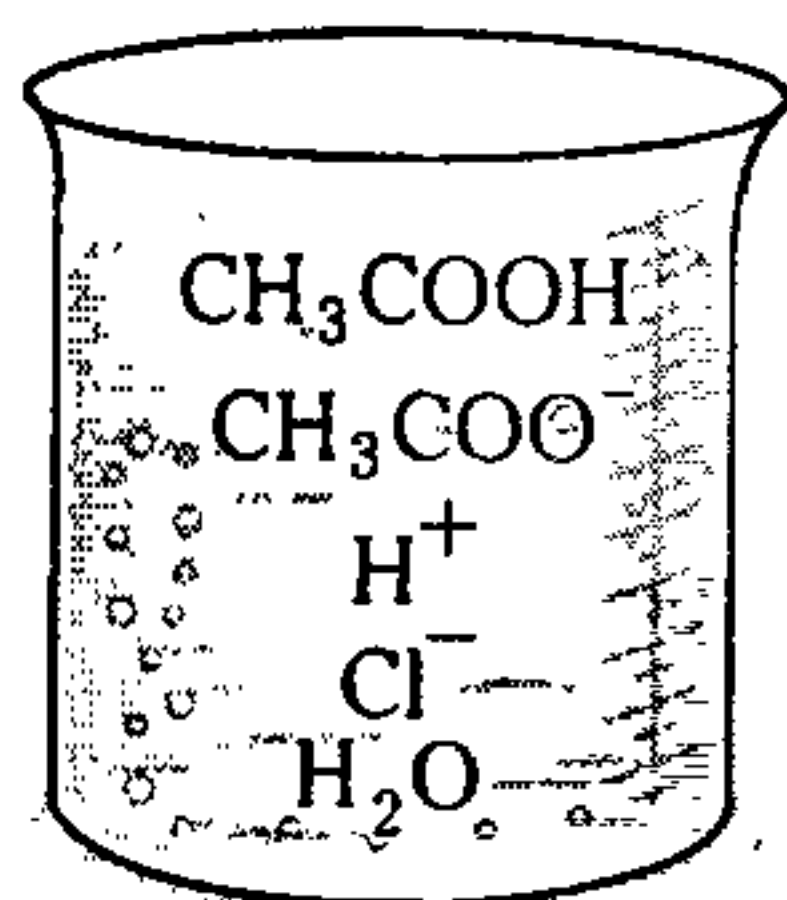
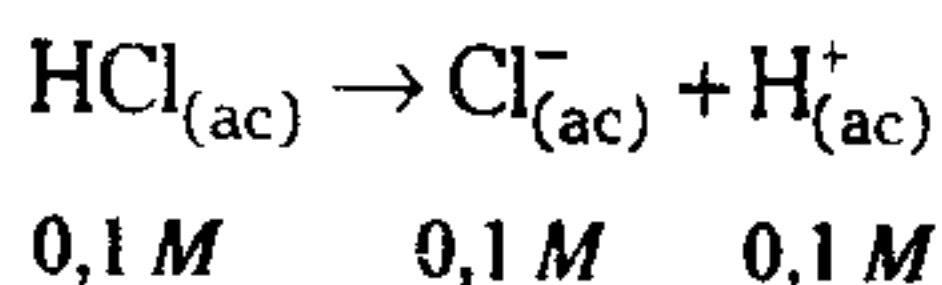
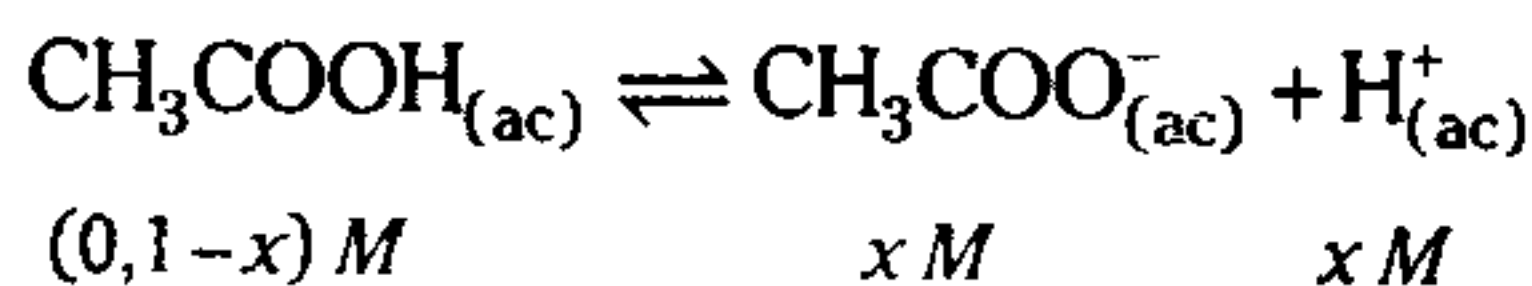
$$\therefore x = 1,34 \times 10^{-3} \text{ M}$$

Calculemos el pH y el grado de ionización.

$$pH = -\log[\text{H}^+] \Rightarrow pH = -\log(1,34 \times 10^{-3}) = 2,87$$

$$\alpha = \frac{1,34 \times 10^{-3}}{0,1} = 1,34 \times 10^{-2} \approx 1,34\%$$

Al final, luego de añadir 0,1 mol de HCl (electrolito fuerte)



disolución final

Se observa que ambos electrolitos (el débil, CH_3COOH y el fuerte, HCl) en su ionización producen el ion H^+ , este es el ion común.

$$[\text{ion común}] = [\text{H}^+] = x + 0,1 \approx 0,1$$

La concentración del ion común está dada por el aporte del electrolito fuerte, ya que el aporte del electrolito débil (x) es muy pequeño y se desprecia.

El pH de la solución final será

$$pH = -\log[\text{H}^+] \Rightarrow pH = -\log(0,1) = 1$$

Calculemos la $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = x$

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

$$\Rightarrow 1,8 \times 10^{-5} = \frac{x \times 0,1}{0,1 - x}$$

Como

$$0,1 - x \approx 0,1 \Rightarrow x = 1,8 \times 10^{-5} \text{ M}$$

el grado de ionización final será

$$\alpha = \frac{1,8 \times 10^{-5}}{0,1} = 1,8 \times 10^{-4} \approx 0,018\%$$

En conclusión, el pH ha disminuido, la solución final es más ácida, esto es algo lógico porque al agregar un ácido, éste proporciona iones H^+ y por lo tanto la concentración de éste ion aumenta.

$$\therefore \Delta pH = 2,87 - 1,00 = 1,87$$

El grado de ionización ha disminuido, este hecho se explica según el principio de Le Chatelier. Al aumentar la concentración de iones H^+ al equilibrio $\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$, la reacción de equilibrio se desplaza hacia la izquierda ($\leftarrow$), disminuyendo así el grado de ionización.

$$\therefore \Delta \alpha = 1,34 \times 10^{-2} - 1,8 \times 10^{-4}$$

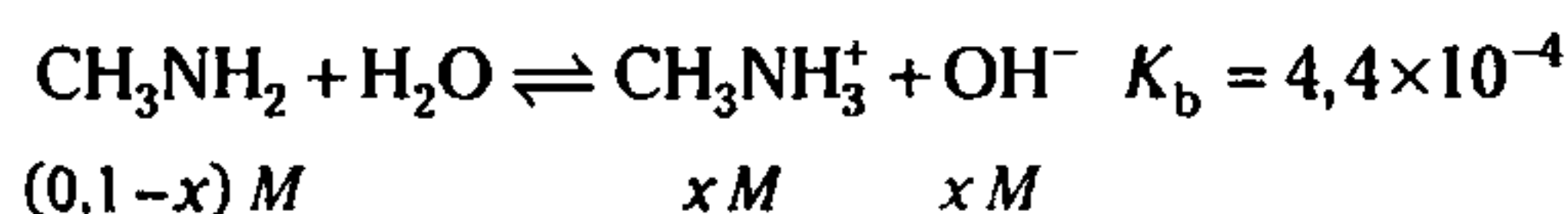
$$\Delta \alpha = 1,322 \times 10^{-2}$$

Ejemplo aplicativo 2

A una solución de metilamina, CH_3NH_2 0,1 M se le añade $\text{CH}_3\text{NH}_3^+\text{Cl}^-$ (cloruro de metilamonio) 0,1 M. Evalúe el pH y el grado de ionización, antes y después de añadir la sal.

$$K_b = 4,4 \times 10^{-4}$$

En la solución inicial



$$K_b = \frac{[\text{CH}_3\text{NH}_3^+][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{NH}_2]}$$

$$4,4 \times 10^{-4} = \frac{x^2}{0,1 - x}$$

Como

$$0,1 - x \approx 0,1 \Rightarrow x = 6,63 \times 10^{-3} \text{ M} = [\text{OH}^-]$$

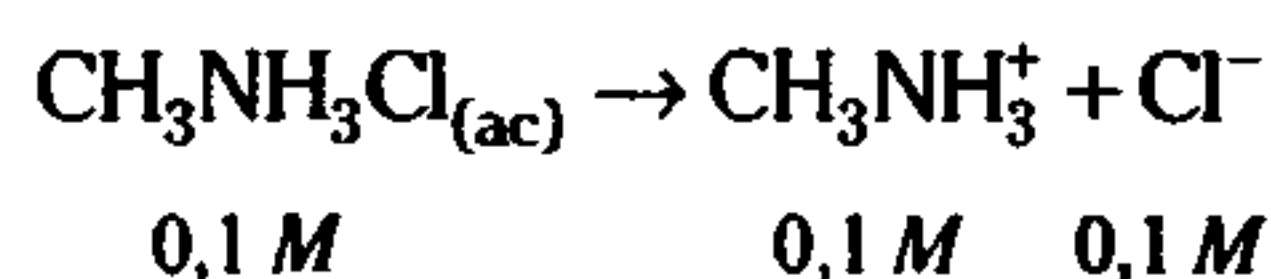
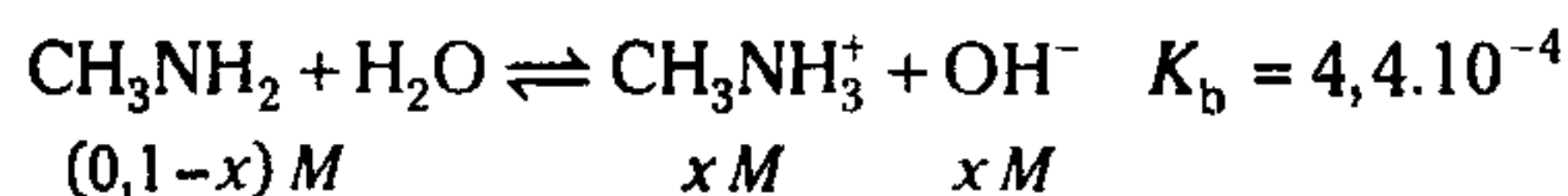
$$\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-]$$

$$\text{pOH} = -\log(6,63 \times 10^{-3}) = 2,18$$

$$\therefore \text{pH} = 14 - 2,18 = 11,82$$

$$\alpha = \frac{6,63 \times 10^{-3}}{0,1} = 6,63 \times 10^{-2} < > 6,63\%$$

En la solución final, luego de añadir $\text{CH}_3\text{NH}_3^+\text{Cl}^-$



Se observa que el ion común es CH_3NH_3^+ y su concentración la hallamos sumando el aporte del electrolito débil y del fuerte (sal), así

$$[\text{CH}_3\text{NH}_3^+] = x + 0,1 \approx 0,1 \text{ M}$$

(se desprecia x, el aporte del débil).

$$K_b = \frac{[\text{CH}_3\text{NH}_3^+][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{NH}_2]} \Rightarrow 4,4 \times 10^{-4} = \frac{0,1 \times x}{0,1 - x}$$

Como

$$0,1 - x \approx 0,1 \Rightarrow x = 4,4 \times 10^{-4} \text{ M} = [\text{OH}^-]$$

$$\text{pOH} = -\log(4,4 \times 10^{-4}) = 3,36$$

$$\therefore \text{pH} = 14 - 3,36 = 10,64$$

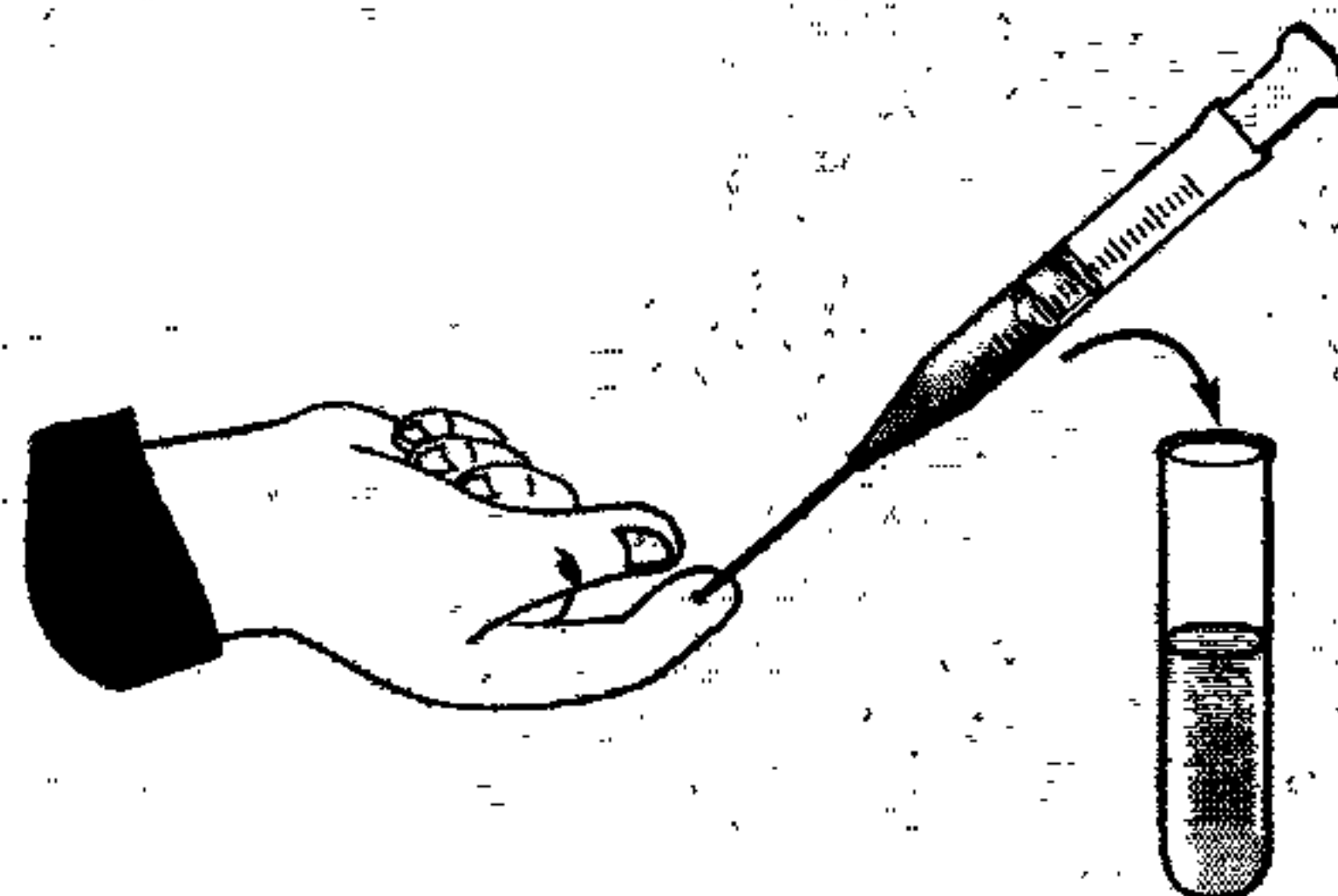
$$\alpha = \frac{4,4 \times 10^{-4}}{0,1} = 4,4 \times 10^{-3} < > 0,44\%$$

SOLUCIONES AMORTIGUADORAS, TAMPÓN O BUFFER

En ciertos procesos químicos es necesario que el pH se mantenga constante ya sea para lograr un producto deseado o para que el producto obtenido no sea degradado debido a la acidez de la solución.

En la sangre, cuyo pH es 7,4, se lleva a cabo el normal transporte del oxígeno. Si este pH cambia aunque sea una décima, la persona sería afectada en su salud. ¿Qué hace posible que el pH de la sangre se mantenga constante? Químicamente la sangre es un sistema buffer o amortiguadora.

Figura 6.7 La sangre tiene propiedades amortiguadoras. El pH del plasma sanguíneo se mantiene casi constante en el rango 7,35 y 7,45. Los pares conjugados que le confieren propiedades amortiguadores son $\text{HCO}_3^-/\text{H}_2\text{CO}_3$ y $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$, principalmente.



Una solución amortiguadora o tampón es aquella que mantiene casi constante su pH cuando se le añaden pequeñas cantidades de un ácido o una base o cuando se le diluye. Las soluciones amortiguadoras contienen como solutos un par conjugado ácido-base. Al adicionar un ácido a la solución, la base conjugada presente en ella lo amortigua. Cuando se adiciona una base a la solución, el ácido conjugado presente en ella lo amortigua, es por ello que el pH de la solución no varía en forma brusca.

Tampón o amortiguador ácido

Contiene como solutos un ácido débil y la sal de este.

Por ejemplo: $\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COONa}$

Par conjugado: CH_3COOH y CH_3COO^-

Tampón o amortiguador básico

Contiene como solutos una base débil y la sal de ésta.

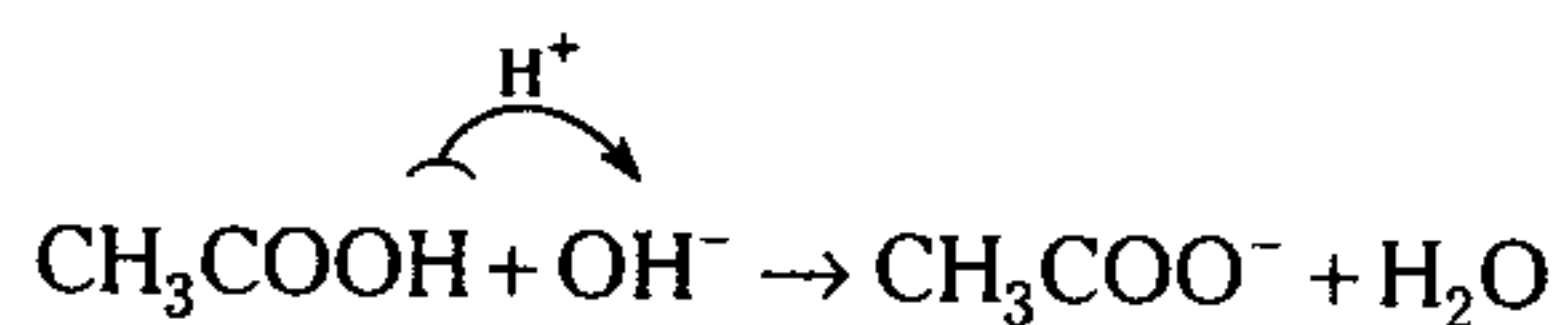
Por ejemplo: $\text{NH}_3 / \text{NH}_4\text{Cl}$

Par conjugado: NH_3 y NH_4^+

¿Cómo funciona una solución tampón?

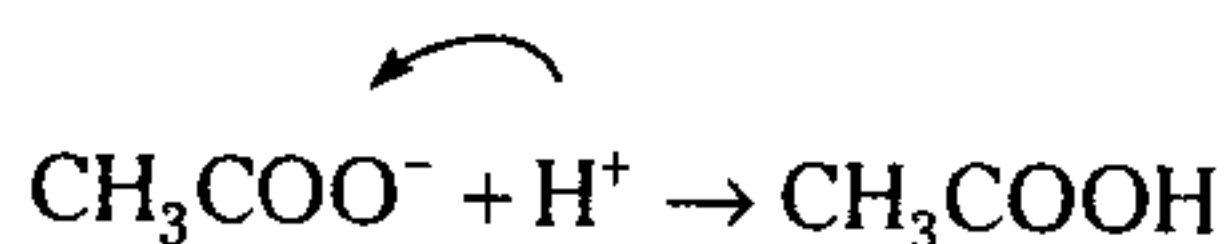
Para responder a esta inquietud, analizaremos la solución tampón ácido que contiene como solutos el ácido acético y acetato de sodio: $\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COONa}$.

1. Si a la solución tampón se le agrega hidróxido de sodio (NaOH , base fuerte), los iones OH^- que éste proporciona es neutralizado por el ácido débil, así



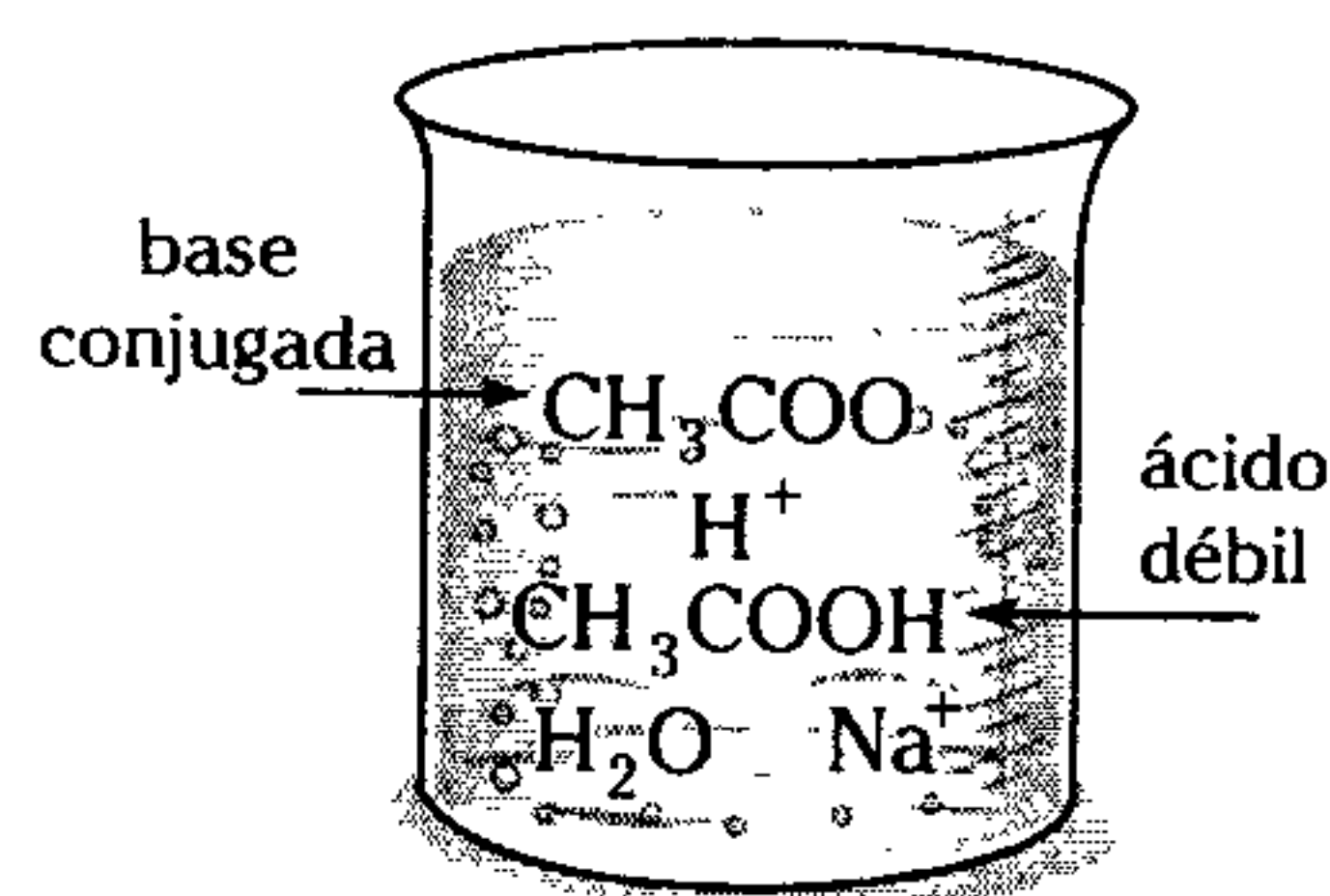
Por ello, el pH no se altera sustancialmente.

2. Si a la solución tampón se le agrega ácido clorhídrico (HCl , ácido fuerte), la base conjugada del amortiguador (CH_3COO^-) neutraliza a los iones H^+ añadidos, así



Por lo tanto, el pH de la solución no es alterado sustancialmente.

En forma similar actúa un tampón básico. Como una solución buffer contiene un par conjugado ácido-base, está preparado para neutralizar un ácido (H^+) o una base (OH^-) que se le añade.



Ejemplo aplicativo 1

Calcule el pH de una solución tampón que contiene amoníaco acuoso, $NH_{3(ac)}$ $0,1 M$ y cloruro de amonio NH_4Cl $0,2 M$, cuyo volumen es $100 mL$.

Dato: $K_b = 1,8 \times 10^{-5}$

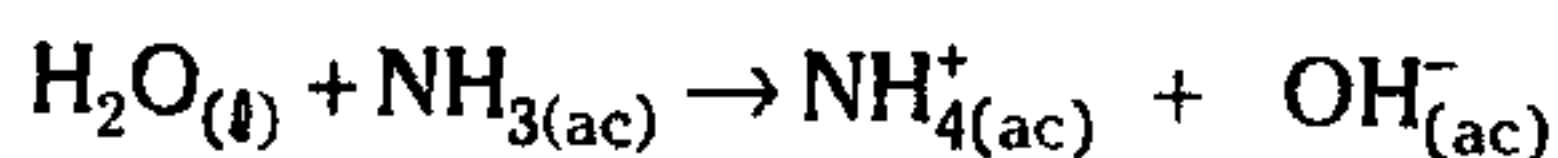
Resolución

El cloruro de amonio (sal) se disocia según



$0,2 M \quad 0,2 M \quad 0,2 M$

El amoníaco (base débil) se ioniza según



[] _{inicio}	$0,1 M$	$0,2 M$	--
[] _{ionizada}	x	--	--
[] _{formada}	--	x	x
Equilibrio	$0,1 - x$	$0,2 + x$	x

Ion común: NH_4^+

$$[NH_4^+] = 0,2 + x \approx 0,2 M$$

Calculemos $x \approx [OH^-]$ con el valor de K_b

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} \Rightarrow 1,8 \times 10^{-5} = \frac{0,2 \times x}{0,1 - x}$$

Como $0,1 - x \approx 0,1 M$

Reemplazando este valor en la expresión anterior y despejando x se tendrá

$$[OH^-] = x = \frac{1,8 \times 10^{-5} \times 0,1}{0,2} = 9 \cdot 10^{-6} M$$

Finalmente

$$pOH = -\log 9 \times 10^{-6} = 5,05$$

$$\therefore pH = 14 - 5,05 = 8,95$$

Vemos claramente que calcular el pH de una solución tampón es un problema de ion común.

En general, se pueden deducir las fórmulas para hallar el pH de una solución amortiguadora, ya que es un caso particular de ion común.

- En solución tampón básico

$$[OH^-] = K_b \frac{[base]}{[sal]}$$

- En solución tampón ácido

$$[H^+] = K_a \frac{[ácido]}{[sal]}$$

Si a estas expresiones matemáticas se le toma logaritmo y tenemos en cuenta la definición de pH y pOH se llega a las ecuaciones de Henderson-Hasselbalch.

- En solución tampón básico

$$pOH = pK_b + \log \frac{[sal]}{[base]}$$

- En solución tampón ácido

$$pH = pK_a + \log \frac{[sal]}{[ácido]}$$

Las dos características importantes de una solución tampón son su pH definido y su capacidad reguladora o amortiguadora (es la cantidad de ácido o de base con que dicha solución puede reaccionar antes de dar un cambio significativo en el pH).

La proporción de las cantidades del electrolito débil y su ion conjugado tiene mucha importancia. Para que una solución tampón funcione adecuadamente la relación de [electrolito] y la [ion conjugado] debe ser cercana a la unidad, es decir, [electrolito débil] $\approx$ [sal].

El intervalo de pH , en el cual el amortiguador es más eficaz se define así

$$pH = pK_i - 1 \text{ a } pK_i + 1 \Rightarrow pH = pK_i \pm 1$$

Intervalo de amortiguamiento

En el caso del amortiguador: CH_3COOH/CH_3COONa

el $pK_a = 4,74$, por lo que el intervalo de amortiguamiento será: $pH = 3,74 - 5,74$

Ejemplo aplicativo 2

Determine el pH de una solución acuosa que contiene fenilamina, $C_6H_5NH_2$ 0,4 M y cloruro de fenilamonio, $C_6H_5NH_3^+Cl^-$ 0,44 M. $K_b = 4 \times 10^{-10}$

Resolución

La solución tiene dos solutos

$C_6H_5NH_2$: base débil

$C_6H_5NH_3^+Cl^-$: sal de base débil

Par conjugado:

$C_6H_5NH_2$ y $C_6H_5NH_3^+$

Por lo tanto, la solución es un buffer básico, donde se cumplen

$$[OH^-] = K_b \frac{[base]}{[sal]}$$

$$[OH^-] = 4 \times 10^{-10} \times \frac{0,4}{0,44} = 3,64 \times 10^{-10}$$

$$pOH = -\log(3,64 \times 10^{-10}) = 9,44$$

$$\therefore pH = 14 - 9,44 = 4,56$$

Ejemplo aplicativo 3

Se tiene un litro de una solución tampón de ácido acético (CH_3COOH) y acetato de sodio (CH_3COONa). Si se agrega 0,1 mol de hidróxido de sodio NaOH, calcule el pH de la solución cuando

$$1. [CH_3COOH] = 0,30 M$$

$$[CH_3COONa] = 0,30 M$$

$$2. [CH_3COOH] = 0,11 M$$

$$[CH_3COONa] = 0,30 M$$

Desprecie el cambio de volumen.

$$\text{Dato: } K_a = 1,8 \times 10^{-5}$$

Resolución

1. Cálculo del pH de la solución antes de agregar el NaOH.

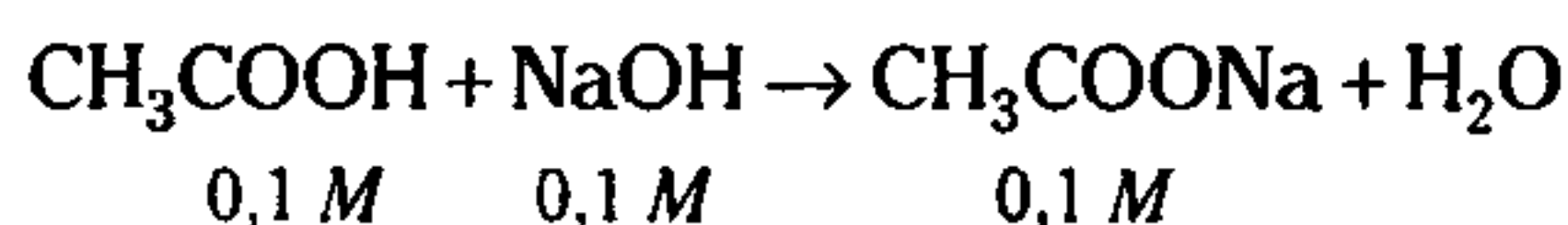
$$\text{Se sabe } [H^+] = K_a \frac{[ácido]}{[sal]}$$

Reemplazando valores se tiene

$$[H^+] = 1,8 \times 10^{-5} \times \frac{0,3}{0,3} = 1,8 \times 10^{-5}$$

$$pH = -\log 1,8 \times 10^{-5} = 4,74$$

Al agregar el 0,1 M de NaOH, el ácido del tampón lo neutraliza mediante la reacción que consume 0,1 M de CH₃COOH y forma 0,1 M de CH₃COONa.



Por lo tanto, la concentración de CH₃COOH disminuye porque se consume al reaccionar con NaOH y la concentración de CH₃COONa aumenta porque se ha producido 0,1 M más. Las nuevas concentraciones serán

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = 0,3 - 0,1 = 0,2 \text{ M}$$

$$[\text{CH}_3\text{COONa}] = 0,3 + 0,1 = 0,4 \text{ M}$$

el nuevo pH será

$$[H^+] = \frac{1,8 \times 10^{-5} \times 0,2}{0,4} = 9 \times 10^{-6} \text{ M}$$

$$pH = -\log 9 \times 10^{-6} = 5,05$$

La variación del pH será

$$\Delta pH = 5,05 - 4,74 = 0,31$$

el pH ha variado en 0,31 unidades (variación muy pequeña).

2. Cálculo del pH de la solución antes de agregar el NaOH.

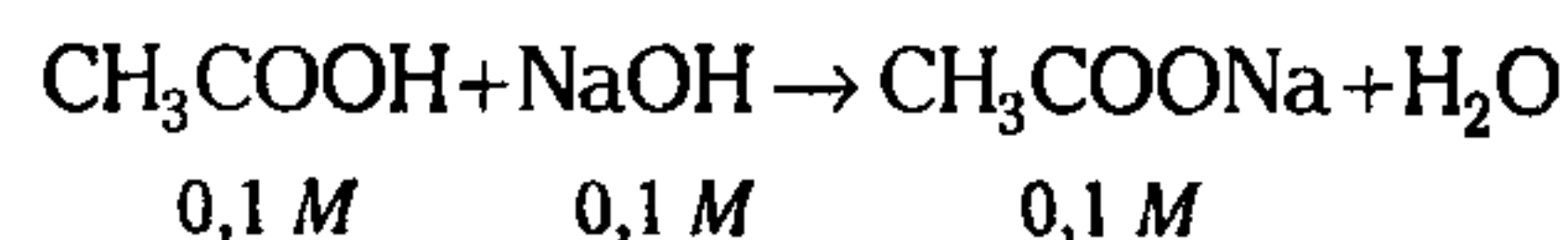
$$\text{Se sabe } [H^+] = K_a \frac{[\text{ácido}]}{[\text{sal}]}$$

Reemplazando valores se tiene

$$[H^+] = 1,8 \times 10^{-5} \times \frac{0,11}{0,3} = 0,66 \times 10^{-5}$$

$$pH = -\log 0,66 \cdot 10^{-5} = 5,18$$

Al agregar 0,1 M de NaOH del tampón lo neutraliza mediante la siguiente reacción, donde se consume 0,1 M de CH₃COOH y se forma 0,1 M de CH₃COONa.



Entonces las nuevas concentraciones molares son

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = 0,11 - 0,1 = 0,01 \text{ M}$$

$$[\text{CH}_3\text{COONa}] = 0,3 + 0,1 = 0,40 \text{ M}$$

El nuevo pH será

$$[H^+] = \frac{1,8 \times 10^{-5} \times 0,01}{0,4} = 4,5 \times 10^{-7} \text{ M}$$

$$pH = -\log 4,5 \times 10^{-7} = 6,35$$

la variación del pH es

$$\Delta pH = 6,35 - 5,18 = 1,17$$

El pH ha variado en 1,17 unidades, el cual es un cambio significativo en el pH del amortiguador, esto se debe a

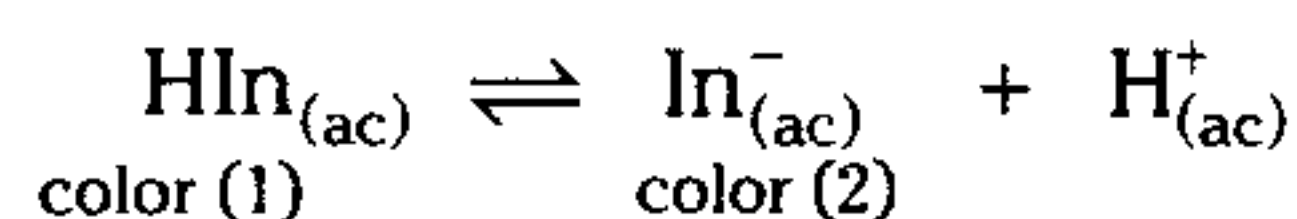
- la poca cantidad del ácido débil (concentración de ácido < concentración de la sal).
- la lejanía en la proporción electrolito y su ion conjugado, por lo que su capacidad de amortiguamiento es baja.

$$\frac{[\text{ácido}]}{[\text{sal}]} = 0,37 < 1$$

INDICADORES ÁCIDO-BASE

La determinación del pH de una solución es un problema muy común en el laboratorio químico, que se resuelve de manera aproximada mediante el empleo de un indicador colorimétrico. También en forma aproximada, el pH se mide con el **papel universal**, que contiene una mezcla de indicadores y su coloración correspondiente a determinada acidez (pH aproximado), viene tabulada en el estuche de presentación del mismo. Sin embargo, la medida más exacta del pH es determinada por medio de un aparato denominado pHímetro o potenciómetro, el cual previamente calibrado indica directamente el pH de la solución en una escala graduada.

Un indicador es un compuesto orgánico con propiedades de ácido débil o una base débil, cuyo ion conjugado y la molécula correspondiente presenta coloraciones diferentes. Sea por ejemplo un indicador tipo ácido débil, HIn . En solución acuosa diluida, las moléculas de HIn se ionizan, en poca extensión, de acuerdo con la siguiente ecuación:



El pH del medio, al actuar sobre el equilibrio de estas dos formas hacen que las mismas capten o liberen iones H^+ , variando la coloración del medio; el cambio de color del indicador se denomina **viraje**. Aplicando el principio de Le Chatelier al equilibrio iónico anterior, podemos predecir qué coloración predomina en medio ácido y en medio alcalino. En medio ácido, donde hay exceso de iones H^+ , la reacción de equilibrio se desplazará hacia la izquierda de tal modo que la $[HIn] > [In^-]$, luego la coloración que predomina será el color (1). En medio básico, donde hay exceso de iones OH^- , estos reaccionan con iones H^+ (disminuyendo $[H^+]$), por lo que la reacción de equilibrio se desplazará hacia la derecha, predominando iones In^- , por lo tanto predomina el color (2).

Como ejemplo ilustrativo veamos el indicador rojo de metilo.

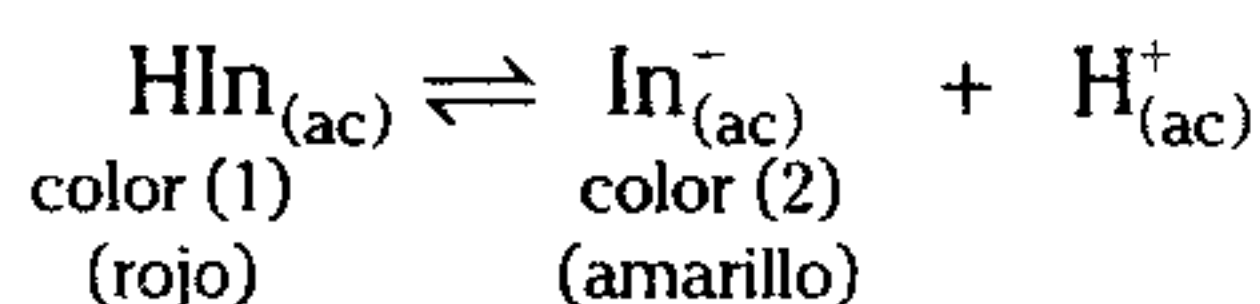


Figura 6.8 El indicador rojo de metilo en medio ácido es de color rojo ($[HIn] > [In^-]$) y en medio básico es de color amarillo ($[In^-] > [HIn]$).

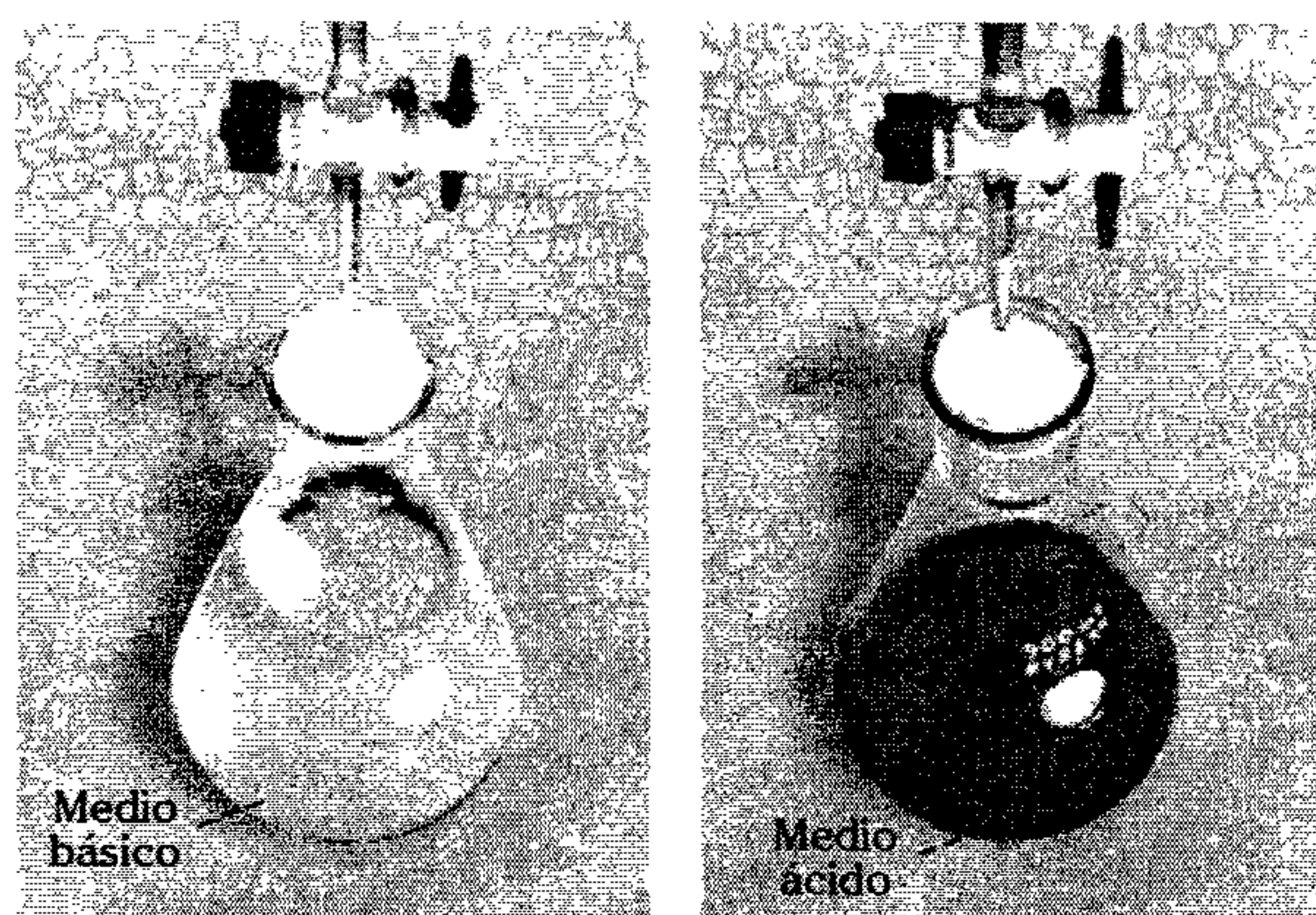


Tabla 6.9 Principales indicadores, coloraciones que adoptan en medio ácido y básico, y el intervalo de pH donde hay cambios de coloración o viraje.

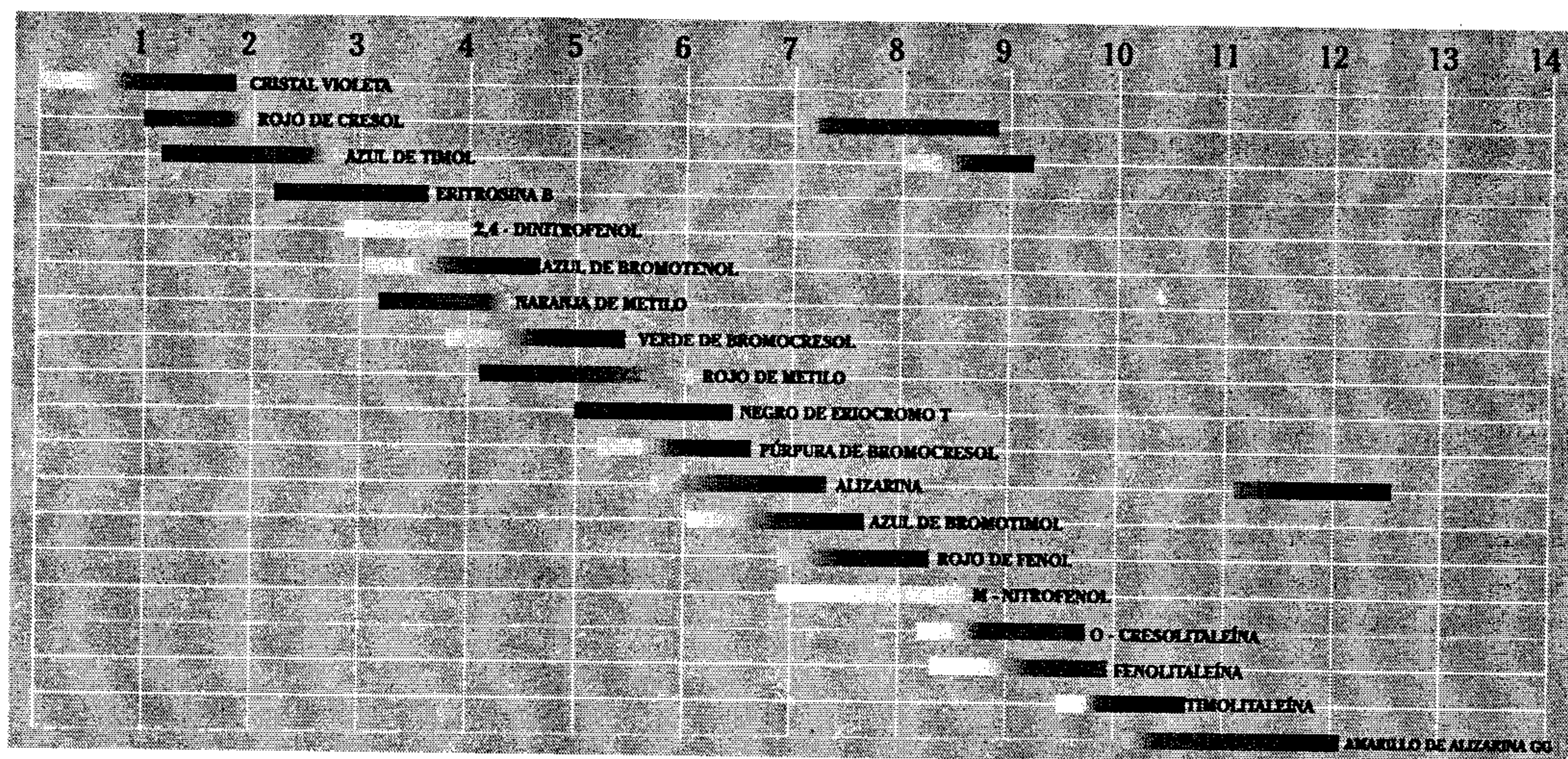
INDICADOR	COLOR ÁCIDO	COLOR BÁSICO	INTERVALO DE <i>pH</i> EN EL VIRAJE
Violeta de metilo	Amarillo	Violeta	0,0 - 2,0
Amarillo de metilo	Rojo	Amarillo	1,2 - 2,3
Azul de timol	Rojo	Amarillo	1,2 - 2,8
Rojo congo	Azul	Rojo	2,8 - 4,0
Anaranjado de metilo	Rojo	Amarillo	2,9 - 4,0
Verde de bromocresol	Amarillo	Azul	3,7 - 5,2
Rojo de metilo	Rojo	Amarillo	4,2 - 6,3
Azul de bromotinol	Amarillo	Azul	6,0 - 7,6
Tornasol	Rojo	Azul	5,8 - 8,1
Rojo cresol	Amarillo	Rojo	7,2 - 8,8
Fenolftaleina	Incoloro	Rojo grosella	8,2 - 10,0
Amarillo de alizarina	Amarillo	Rojo	10,1 - 12,1

En el intervalo de pH para el viraje se tiene una mezcla de colores, así por ejemplo para el indicador amarillo de alizarina (cuya fórmula genérica sea HIn) se tiene



Si el pH del medio es menor a 10,1; se verá el color amarillo y si es mayor a 12,1; se verá el color rojo. La aplicación práctica de los indicadores será tratada en titulación ácido-base.

Figura 6.9 Algunos indicadores ácido-base y la coloración que adoptan en el rango de viraje, en medio ácido y en medio básico.

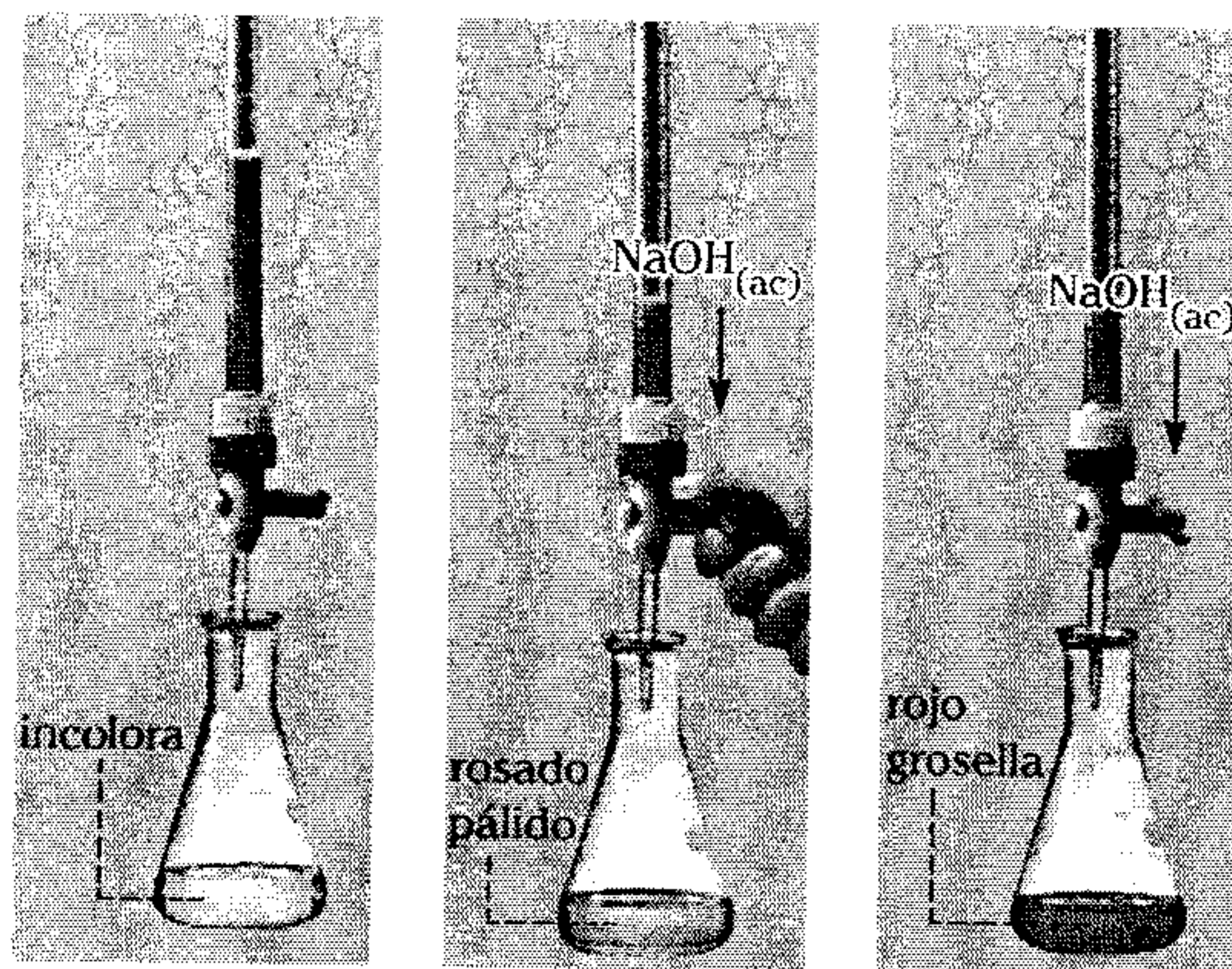


TITULACIÓN O VALORACIÓN

En Química, titular o valorar significa averiguar la concentración de una solución. Se pueden titular todas las sustancias con el uso de un reactivo específico, sin embargo la más conocida es la **titulación ácido-base**.

Si se desea titular una solución básica se debe emplear una solución ácida de concentración conocida llamada **solución estándar** (el titulante) e igual, si se desea titular una solución ácida debe emplearse una solución básica estándar (el titulante). En cualquiera de los casos se utiliza un indicador apropiado, de tal modo que el **pH en el punto de equivalencia** esté comprendido dentro del intervalo de pH para el viraje del indicador. Así por ejemplo, si el pH en el punto de equivalencia es 9,2, el indicador apropiado será la fenoltaleína cuyo intervalo de pH es 8,3 - 10,0 ($8,3 < 9,2 < 10$); si el pH en el punto de equivalencia es 5,5, el indicador apropiado será rojo de metilo cuyo intervalo de pH es 4,2 - 6,3 ($4,2 < 5,5 < 6,3$).

Figura 6.10 Titulación de una solución de HCl con NaOH 0,207 M (se encuentra en la bureta) y el indicador utilizado es fenoltaleína, que al inicio es incoloro. Se vierte $\text{NaOH}_{(\text{ac})}$ hasta que la coloración en el matraz sea rosado pálido (en el punto de equivalencia). Si añadimos más NaOH, la coloración es rojo grosella porque la solución resultante es básica.



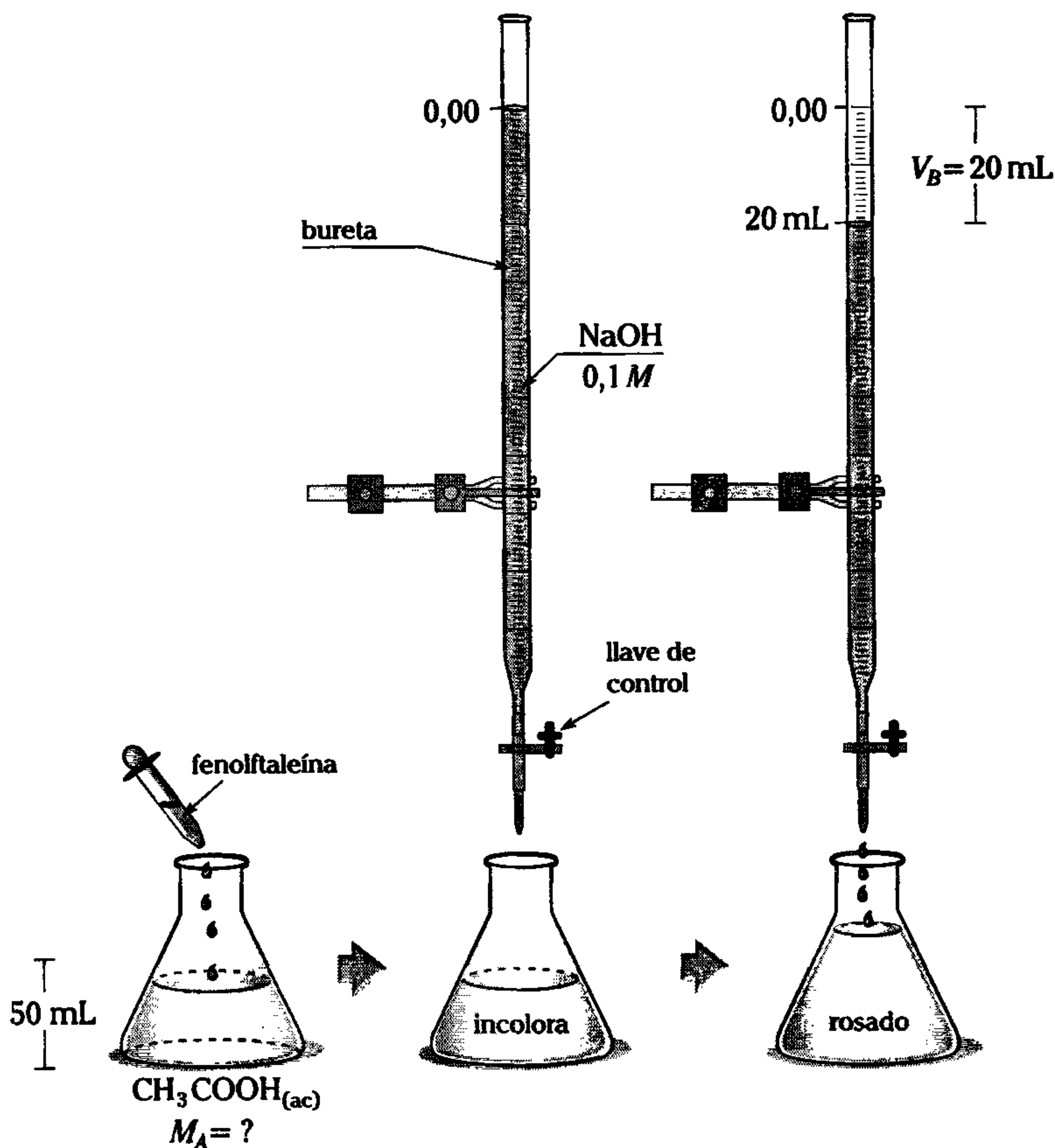
Como ejemplo ilustrativo veamos la titulación de una solución de un ácido débil, CH_3COOH , cuyo volumen medido es 50 mL y se desea conocer su concentración. La solución estándar o titulante es de NaOH 0,1 M. El indicador elegido es la fenolftaleína.

En el punto de equivalencia completa, los números de equivalentes-gramos de ácido y base son iguales, por lo tanto debe cumplirse

$$N_A V_A = N_B V_B$$

donde N_A y N_B es la normalidad de la solución ácida y de la solución básica, respectivamente; y V_A y V_B sus volúmenes correspondientes.

Figura 6.11 Proceso de titulación de un ácido débil con una base fuerte. En la bureta se tiene NaOH 0,1 M y se abre la llave de la bureta para verter poco a poco esta solución. Cuando la solución adopte la coloración rosada, se cierra la válvula y luego se lee el volumen de NaOH gastado (20 mL).



En el punto de equivalencia, la fenolftaleína como indicador adopta coloración rosada.

Se cumple $N_A V_A = N_B V_B$

Como $V_A = 50 \text{ mL}$, $V_B = 20 \text{ mL}$ y además

- Para CH_3COOH

$$\theta = \# \text{H}^+ = 1 \Rightarrow N_A = M_A = 0,1$$

- Para NaOH

$$\theta = \# \text{OH}^- = 1 \Rightarrow N_B = M_B = 0,04$$

Reemplazando en la expresión anterior se tiene

$$N_A \times 50 \text{ mL} = 0,1 \times 20 \text{ mL} \Rightarrow N_A = 0,04$$

Luego, la concentración desconocida del ácido es $0,04 \text{ M}$.

Ejemplo aplicativo

Se va a titular 80 mL de una solución de amoníaco, NH_3 ($K_b = 1,8 \times 10^{-5}$) $0,2 \text{ M}$ con ácido clorhídrico, HCl $0,2 \text{ M}$. Se desea conocer

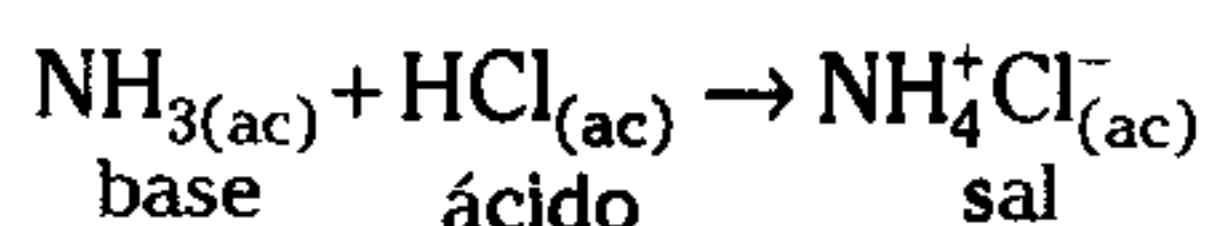
1. El volumen del ácido consumido.
2. El pH en el punto de equivalencia.
3. El indicador apropiado a utilizar.

Datos adicionales:

Indicador	Intervalo de pH en el viraje
Fenolftaleína	8,3 - 10
Amarillo de alizarina	10,1 - 12
Rojo de metilo	4,2 - 6,3
Tornasol	5,8 - 8,1

Resolución

La ecuación de neutralización es



$$\theta_B = 1 \quad \theta_A = 1 \quad \theta_{\text{sal}} = 1$$

$$80 \text{ mL} \quad V_A \quad (80 + V_A) \text{ mL}$$

$$0,2 \text{ M} \quad 0,2 \text{ M}$$

Se debe recordar que en la neutralización ácido-base se cumple

$$N_A V_A = N_B V_B = N_{\text{sal}} V_{\text{sal}}$$

1. Cálculo del volumen de ácido (V_A)

$$N_A V_A = N_B V_B$$

$$0,2 V_A = 0,2 \times 80 \text{ mL} \Rightarrow V_A = 80 \text{ mL}$$

2. Cálculo de pH en el punto de equivalencia o de la solución final o salina.

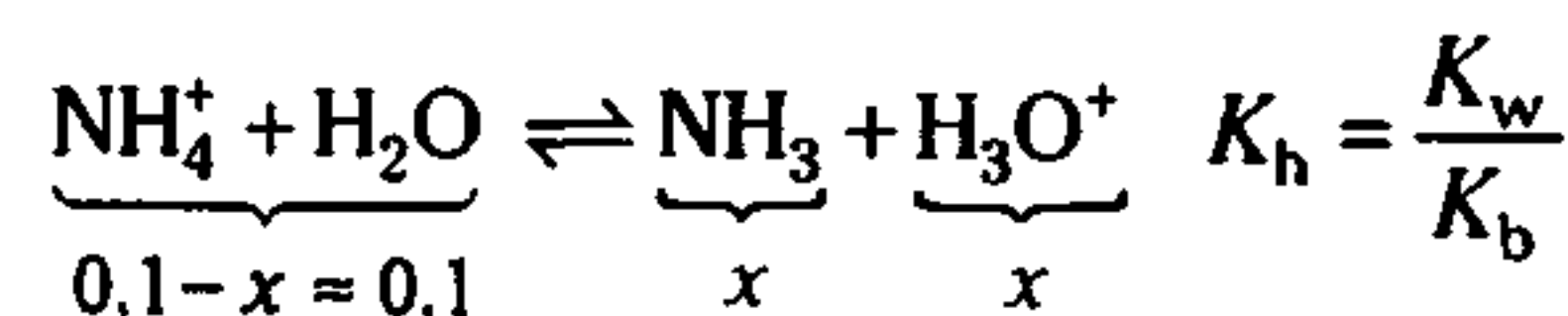
La sal formada, NH_4Cl , es hidrolizable. Primero hallaremos la concentración de la sal.

$$N_A V_A = N_{\text{sal}} V_{\text{sal}}$$

$$0,2 \times 80 \text{ mL} = N_{\text{sal}} \times 160 \text{ mL}$$

$$N_{\text{sal}} = M_{\text{sal}} = 0,1$$

La reacción de hidrólisis en el equilibrio será



Reemplazando valores y efectuando se tiene

$$K_h = \frac{10^{-4}}{1,8 \times 10^{-5}} = \frac{x^2}{0,1}$$

$$x = [\text{H}_3\text{O}^+] = 7,5 \times 10^{-5}$$

$$\therefore pH = -\log(7,5 \times 10^{-5}) = 5,12$$

3. Elección del indicador apropiado

El indicador elegido debe contener este intervalo de pH en su viraje, es decir, $pH = 5,12$. Según datos adicionales, dicho indicador es el rojo de metilo

$$4,2 < 5,12 < 6,3$$

Problemas Resueltos

Problema 1

Respecto al equilibrio iónico, indique verdadero (V) o falso (F) según corresponda.

- I. Es un equilibrio químico que se establece en las soluciones acuosas.
- II. Si la constante de ionización es muy pequeña, se favorece la formación de iones.
- III. Todos los ácidos orgánicos al disolverse en agua alcanzan, este tipo de equilibrio.
- IV. Si a una disolución de un electrolito débil se le diluye, aumenta el grado de ionización.

Resolución

I. VERDADERO

El equilibrio iónico es un tipo de equilibrio químico que se alcanza en fase acuosa.

II. FALSO

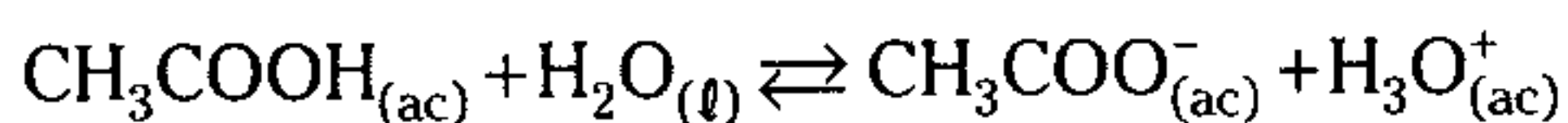
Cuando $K_i \ll 1$, entonces la reacción favorecida es la inversa, es por ello que en el equilibrio hay mayor concentración de especies moleculares que de los iones.

III. VERDADERO

Todos los ácidos orgánicos son considerados electrolitos débiles, por lo cual presentarán este tipo de equilibrio.

IV. VERDADERO

Sea la siguiente reacción ácido-base:



Al adicionar agua, la reacción se desplaza hacia la derecha, es por ello que más moléculas de CH_3COOH se ionizan.

Por lo tanto, toda dilución incrementa el grado de ionización de los ácidos y bases débiles.

Problema 2

Sobre la constante de acidez (K_a) y basicidad (K_b) indique las proposiciones incorrectas.

- I. Al modificar la temperatura, sus valores cambian.
- II. A mayor pK_a mayor porcentaje de ionización del ácido.

- III. A mayor constante de basicidad de un electrolito mayor fuerza tendrá su ácido conjugado.
- IV. Para un electrolito débil, el producto de la constante de acidez y de la constante de basicidad de su ion conjugado es igual a 1×10^{-14} a 25°C .

Resolución

Analicemos cada proposición.

I. CORRECTA

Por ser constantes de equilibrios, K_a y K_b solo varían con la temperatura.

II. INCORRECTA

El parámetro pK_a se calcula así

$$pK_a = -\log K_a$$

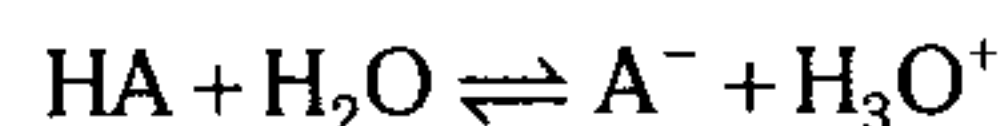
Entonces a mayor constante de acidez K_a , mayor grado de disociación, pero menor pK_a .

III. INCORRECTA

Los pares conjugados tienen fuerzas opuestas. Si una base tiene mayor K_b , su ácido conjugado será más débil.

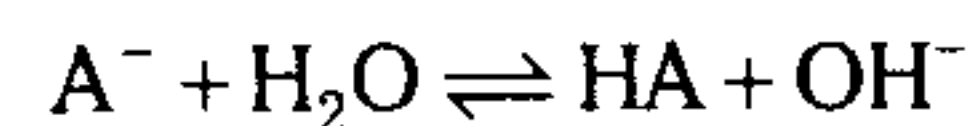
IV. CORRECTA

Para un ácido débil



$$K_a = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]}$$

Para su base conjugada



$$K_b = \frac{[\text{HA}][\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]}$$

Multiplicando $K_a K_b$ tenemos

$$K_a \cdot K_b = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = K_w$$

a 25°C $K_w = 1,0 \times 10^{-14}$

Problema 3

A continuación se tienen ácidos con sus respectivas constantes de acidez.



Ordene los ácidos según su fuerza de acidez creciente.

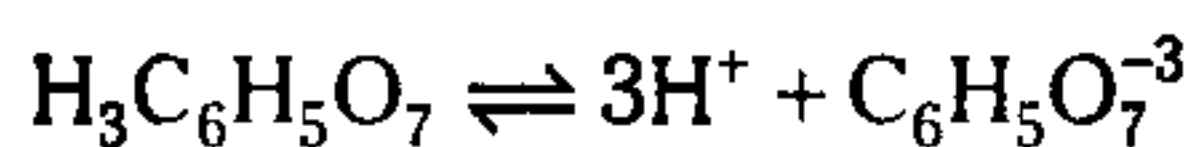
Resolución

La magnitud de K_a indica la tendencia que tienen los ácidos para liberar un protón, cuanto mayor sea el valor de K_a , más fuerte es el ácido.

Ordenando a los ácidos según lo indicado tenemos III < II < IV < I.

Problema 4

El ácido cítrico, H₃C₆H₅O₇, es triprótico y se encuentra en el zumo del limón. Calcule la constante de equilibrio, K_a , de la siguiente reacción.



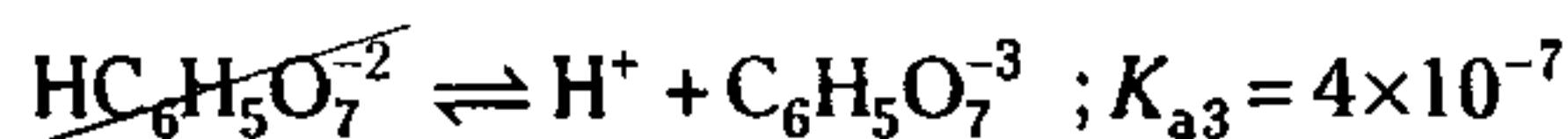
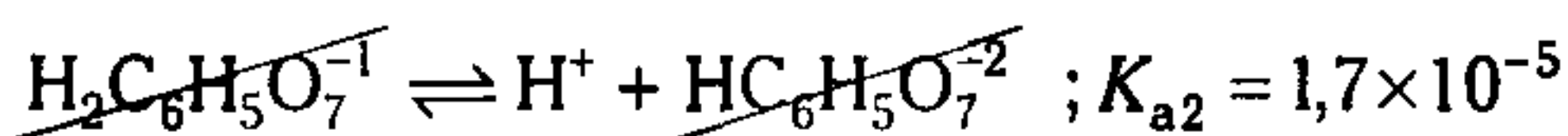
$$K_{a1} = 7,5 \times 10^{-4}$$

$$K_{a2} = 1,7 \times 10^{-5}$$

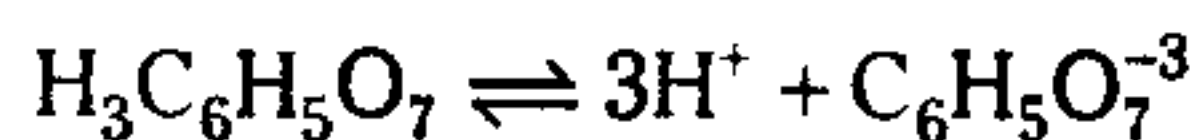
$$K_{a3} = 4 \times 10^{-7}$$

Resolución

Los ácidos polipróticos al ionizarse liberan sus iones de hidrógeno de uno en uno. La K_a del equilibrio que nos piden se obtiene sumando las tres reacciones de ionización del ácido cítrico.



Sumando las tres reacciones tenemos



Luego,

$$K_a = K_{a1} \times K_{a2} \times K_{a3}$$

$$K_a = 7,5 \times 10^{-4} \times 1,7 \times 10^{-5} \times 4 \times 10^{-7}$$

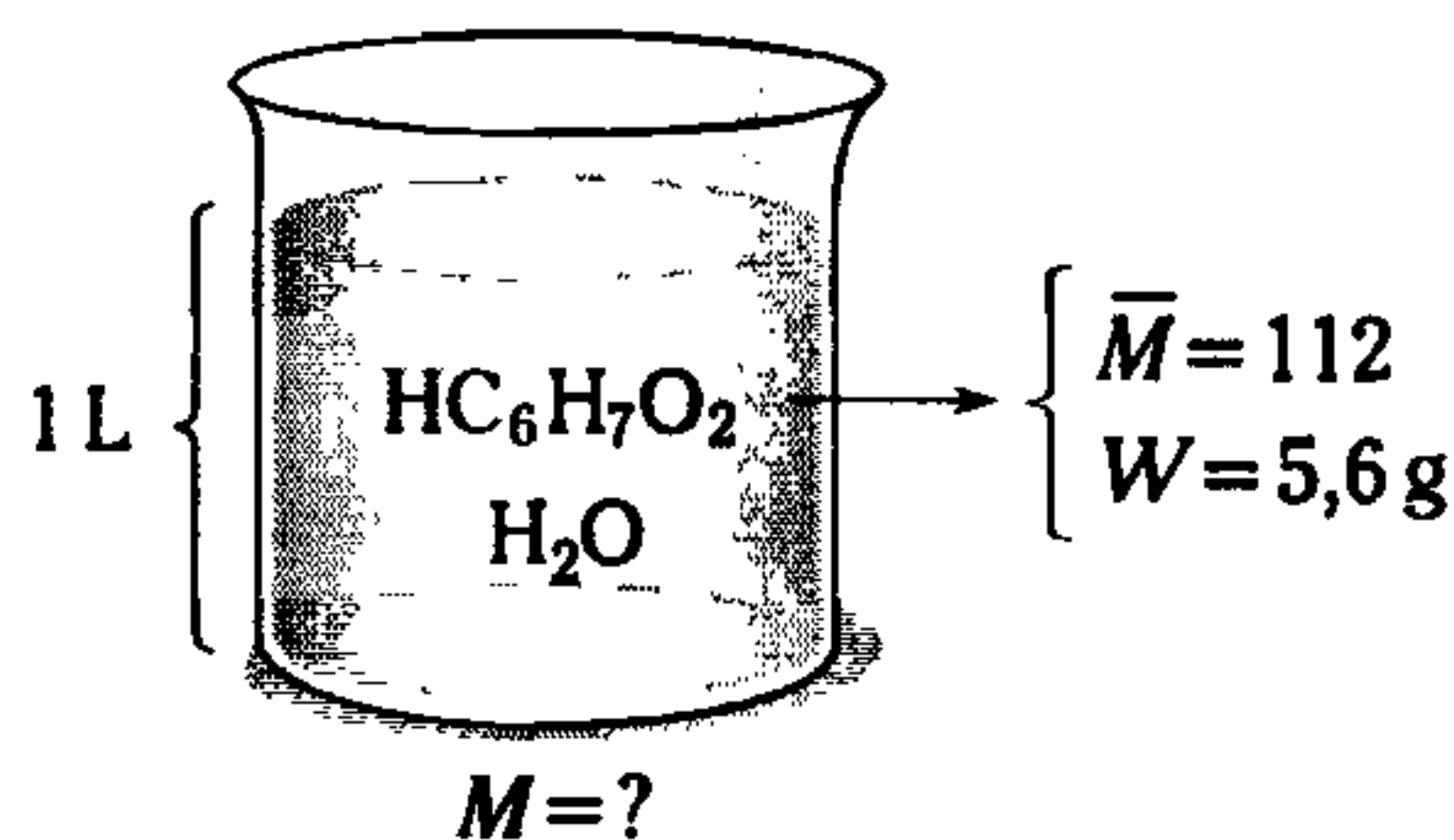
$$K_a = 5,1 \times 10^{-15}$$

Problema 5

El ácido sórbico, HC₆H₇O₂, es monoprótico. Su sal (sorbato de potasio) se agrega al queso para inhibir la formación de mohos. Si se tienen 5,6 g del ácido en un litro de solución, ¿cuál es su porcentaje de ionización? Dato: $K_a = 1,62 \times 10^{-5}$

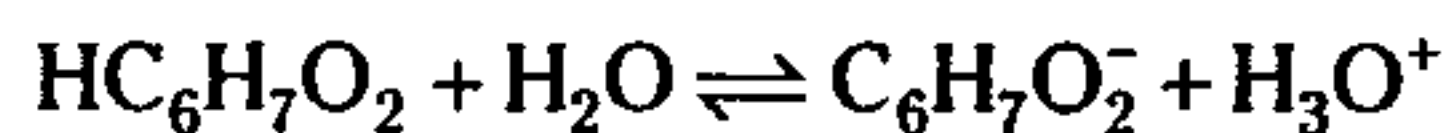
Resolución

Primero, calculamos la concentración molar de la solución de ácido sórbico.



$$M = \frac{n_{\text{HC}_6\text{H}_7\text{O}_2}}{V_{\text{sol}}(\text{L})} = \frac{\frac{5,6 \text{ g}}{112 \text{ g} \times \text{mol}^{-1}}}{1 \text{ L}} = 0,05 \text{ M}$$

La reacción de la ionización del ácido en el agua y las concentraciones de sus componentes en el equilibrio son



[] inicio	0,05 M	--	0	0
[] ionizada	$x \text{ M}$	--	0	0
[] formada	0	--	$x \text{ M}$	$x \text{ M}$
Equilibrio	$(0,05 - x) \text{ M}$	--	$x \text{ M}$	$x \text{ M}$

Nos piden el porcentaje de ionización, el cual se calcula así

$$\% \alpha = \frac{[\text{HC}_6\text{H}_7\text{O}_2]_{\text{ioniz.}}}{[\text{HC}_6\text{H}_7\text{O}_2]_{\text{inicial}}} \times 100\% \quad (I)$$

Calculamos la concentración del ácido que se ioniza, x , en el equilibrio.

$$K_a = \frac{[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HC}_6\text{H}_7\text{O}_2]}$$

$$1,62 \times 10^{-5} = \frac{(x)(x)}{(0,05 - x)}$$

Como K_a es muy pequeña, la concentración ionizada de $\text{HC}_6\text{H}_7\text{O}_2$ (x) es muy pequeña respecto a $0,05 M$; por ello es que se desprecia.

Resolviendo

$$x = [\text{HC}_6\text{H}_7\text{O}_2] = 9 \times 10^{-4} M$$

Reemplazando en (I) tenemos

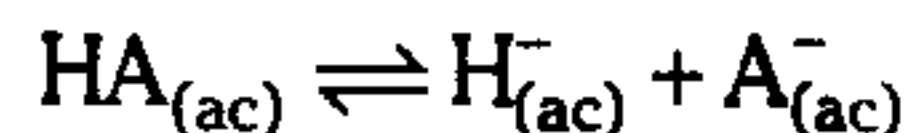
$$\% \alpha = \frac{9 \times 10^{-4} M}{0,05 M} \times 100 = 1,8\%$$

Problema 6

Una solución $0,2 M$ de un ácido débil de la forma HA está ionizada en un 5%. Calcule su constante de acidez, K_a .

Resolución

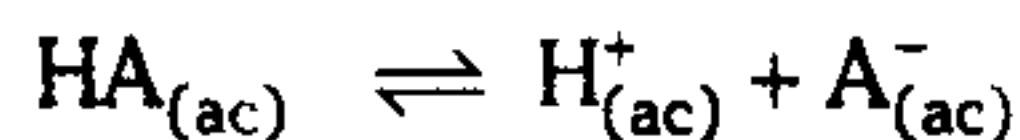
La ecuación de ionización del ácido es



Luego,

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad (I)$$

Calculamos las concentraciones de las especies en equilibrio en



[] inicio	$0,2 M$	0	0
[] ionizada	$x M$	0	0
[] formada	0	$x M$	$x M$
Equilibrio	$(0,2 - x) M$	$x M$	$x M$

Por dato, tenemos $\% \alpha = 5\%$

$$\% \alpha = \frac{[\text{HA}]_{\text{ioniz.}}}{[\text{HA}]_{\text{inicial}}} \times 100\%$$

luego

$$5\% = \frac{x}{0,2 M} \times 100\%$$

$$x = 10^{-2} M$$

$$[\text{HA}]_{\text{equil.}} = 0,2 M - 10^{-2} M = 0,19 M$$

finalmente, en (I)

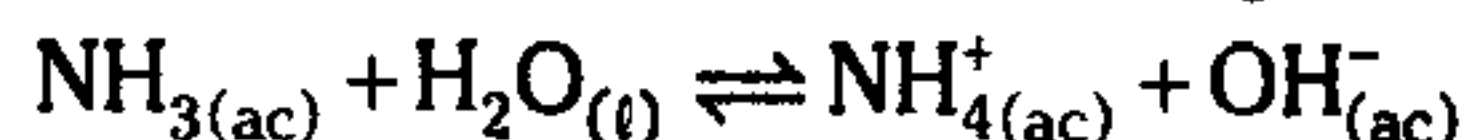
$$K_a = \frac{(10^{-2})(10^{-2})}{0,19} = 5,3 \times 10^{-4}$$

Problema 7

Calcule la concentración del ion OH^- en una solución $0,2 M$ de NH_3 . Dato: $K_b = 1,8 \times 10^{-5}$

Resolución

La reacción de ionización del NH_3 en el agua es



donde

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} \quad (I)$$

No se toma en cuenta la concentración del H_2O debido a que permanece constante en las soluciones diluidas.

A continuación, evaluamos la concentración de las sustancias que participan en el equilibrio.



[] inicio	$0,2 M$	--	0	0
[] ionizada	$x M$	--	0	0
[] formada	0	--	$x M$	$x M$
Equilibrio	$(0,2 - x) M$	--	$x M$	$x M$

Reemplazando en (I) tenemos

$$1,8 \times 10^{-5} = \frac{(x)(x)}{(0,2 - x)}$$

Como K_b es muy pequeño se desprecia la cantidad ionizada de NH_3 (x) respecto a $0,2\text{ M}$.

Operando se tiene

$$x^2 = 3,6 \times 10^{-6}$$

$$x = [\text{OH}^-] = 1,9 \times 10^{-3}\text{ M}$$

Problema 8

¿Cuántas proposiciones son correctas respecto a la autoionización del agua?

- I. El producto iónico del agua, K_w , nos indica la proporción en la cual el agua se ioniza.
- II. Si aumenta la temperatura, la reacción se desplazará hacia la derecha ionizándose en mayor grado.
- III. A nivel submicroscópico, en el agua encontramos iones hidrógeno H^+ por ser estables.
- IV. A cualquier temperatura, la concentración de los iones H_3O^+ y OH^- son iguales.

Resolución

Analicemos cada proposición.

I. CORRECTA

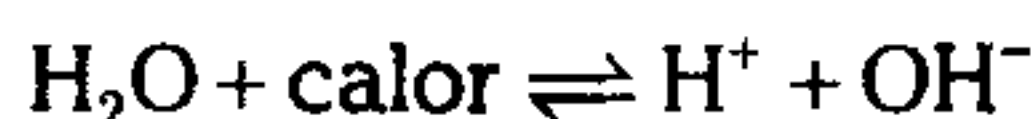
La constante del producto iónico del agua es

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14} \text{ (a } 25^\circ\text{C)}$$

Como K_w es una cantidad muy pequeña, el agua se ioniza en una ínfima cantidad, es por ello que la concentración de los iones H^+ y OH^- son muy pequeñas.

II. CORRECTA

La reacción de ionización del agua es un proceso endotérmico.



Entonces a mayor temperatura la reacción se desplazará hacia la derecha.

III. INCORRECTA

En la ionización del agua ocurre su autoprólisis.



Entonces los iones existentes son H_3O^+ (hidronio) y OH^- (hidróxido). El ion H^+ es inestable, es por ello que se hidrata con facilidad.

IV. CORRECTA

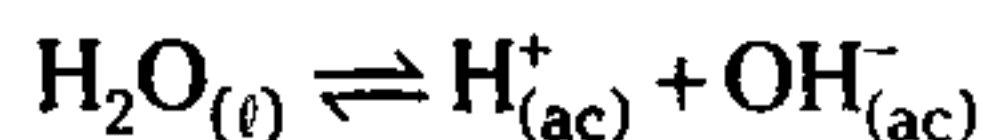
El agua es una sustancia neutra a cualquier temperatura, entonces la $[\text{H}^+]$ y $[\text{OH}^-]$ siempre serán iguales a cualquier temperatura.

Problema 9

Calcule el pH de una solución neutra a 10°C , si a esta temperatura el producto iónico del agua es 3×10^{-15} .

Resolución

La ionización del agua es



$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$$

A 10°C

$$K_w = 3 \times 10^{-15}$$

$$-\log 3 \times 10^{-15} = -\log [\text{H}^+][\text{OH}^-]$$

$$-(\log 3 + \log 10^{-15}) = -\log [\text{H}^+] + (-\log [\text{OH}^-])$$

$$-(0,48 - 15) = \text{pH} + \text{pOH}$$

Luego,

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14,52$$

Para una solución neutra

$$\text{pH} = \text{pOH} = 7,26$$

Problema 10

¿Cuál de las siguientes soluciones cuyas concentraciones de sus iones H^+ y OH^- se conocen es ácida?

A) $[\text{H}^+] = 3 \times 10^{-9}\text{ M}$

B) $[\text{OH}^-] = 2 \times 10^{-5}\text{ M}$

C) $[\text{H}^+] = 4 \times 10^{-8}\text{ M}$

D) $[\text{OH}^-] = 2 \times 10^{-10}\text{ M}$

E) $[\text{H}^+] = 5 \times 10^{-12}\text{ M}$

Resolución

En una solución ácida

$$[H^+] > [OH^-],$$

además si la temperatura es 25 °C

$$[H^+][OH^-] = 10^{-14}$$

Luego, en soluciones ácidas

$$[H^+] > 10^{-7} M$$

Para determinar qué solución es ácida se debe comparar la concentración del ion H^+ de las soluciones.

A) $[H^+] = 3 \times 10^{-9} M$

B) $[OH^-] = 2 \times 10^{-5} M$

$$[H^+] \times 2 \times 10^{-5} = 10^{-14}$$

$$[H^+] = 5 \times 10^{-10} M$$

C) $[H^+] = 4 \times 10^{-8} M$

D) $[OH^-] = 2 \times 10^{-10} M$

$$[H^+] \times 2 \times 10^{-10} = 10^{-14}$$

$$[H^+] = 5 \times 10^{-5}$$

E) $[H^+] = 5 \times 10^{-12} M$

Luego, la solución que tiene carácter ácido es la D, ya que en ella $[H^+] > 10^{-7} M$.

Problema 11

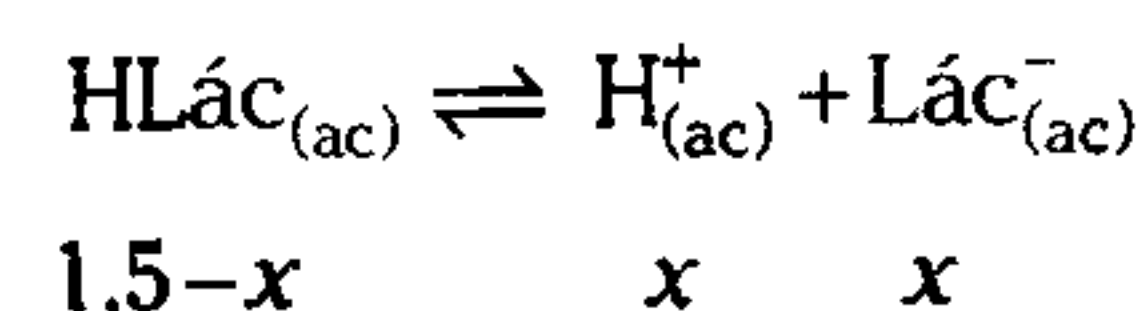
El ácido láctico es monoprótico, se forma en los músculos luego de un ejercicio físico intenso produciendo dolores fuertes. Para una solución 1,5 M de ácido láctico calcule su pH .

$$K_a = 1,4 \times 10^{-4}; \log 1,45 = 0,16$$

Resolución

Sea el ácido láctico HLác

En el estado de equilibrio se tiene



$$K_a = \frac{[H^+][\text{Lác}^-]}{[\text{HLác}]}$$

$$1,4 \times 10^{-4} = \frac{(x)(x)}{(1,5-x)}$$

Resolviendo

$$x = [H^+] = 1,45 \times 10^{-2} M$$

$$pH = -\log[H^+] = -\log 1,45 \times 10^{-2}$$

$$pH = -(\log 1,45 + \log 10^{-2}) = 1,84$$

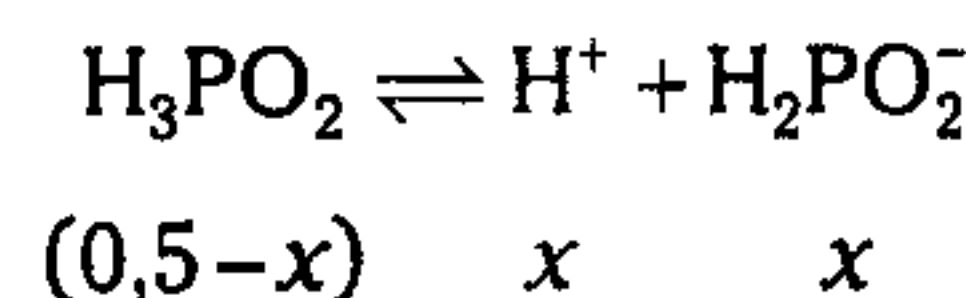
Problema 12

Una solución acuosa del ácido monoprótico, H_3PO_2 0,5 N tiene pOH igual a 11 a 25 °C. ¿Cuál es la constante de ionización del ácido?

Resolución

Como el ácido H_3PO_2 es monoprótico, la normalidad y molaridad son numéricamente iguales.

La ionización del ácido en el equilibrio es



Como

$$pOH = 11 \Rightarrow pH = 3$$

además

$$pH = -\log[H^+] \Rightarrow 3 = -\log x$$

Despejando

$$x = [H^+] = 10^{-3} M$$

La expresión de la constante de acidez es

$$K_a = \frac{[H^+][H_2PO_2^-]}{[H_3PO_2]}$$

reemplazando se tiene

$$K_a = \frac{(10^{-3})(10^{-3})}{(0,5-10^{-3})} = 2 \times 10^{-6}$$

Problema 13

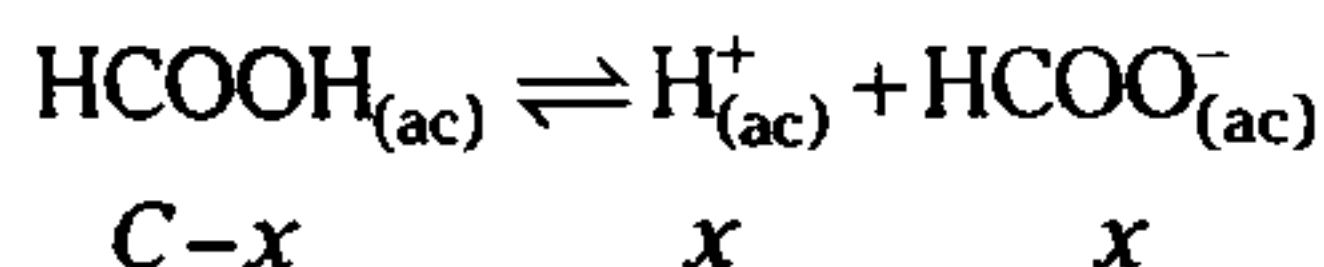
Calcule el porcentaje de ionización de una solución de HCOOH cuyo pH es igual a 3 a 17 °C.

$$K_a = 3 \times 10^{-5} \text{ a } 17^\circ\text{C}$$

Resolución

Sea C la concentración del HCOOH al inicio.

La ionización del ácido en el equilibrio es



la expresión de K_a es

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{HCOO}^-]}{[\text{HCOOH}]}$$

reemplazando

$$3 \times 10^{-5} = \frac{(x)(x)}{C-x}$$

despejando la concentración inicial

$$C = \frac{x^2}{3 \times 10^{-5}} \quad (I)$$

Como se conoce el pH de la solución se puede determinar la concentración ionizada del HCOOH.

$$pH = -\log[H^+] \Rightarrow 3 = -\log x$$

$$x = [H^+] = 10^{-3} M$$

Reemplazando en (I) tenemos la concentración inicial del HCOOH.

$$C = \frac{(10^{-3})^2}{3 \times 10^{-5}} = \frac{1}{30} M$$

Recuerde que el porcentaje de ionización está dado por

$$\% \alpha = \frac{[\text{HCOOH}]_{\text{ioniz.}}}{[\text{HCOOH}]_{\text{inicial}}} \times 100\%$$

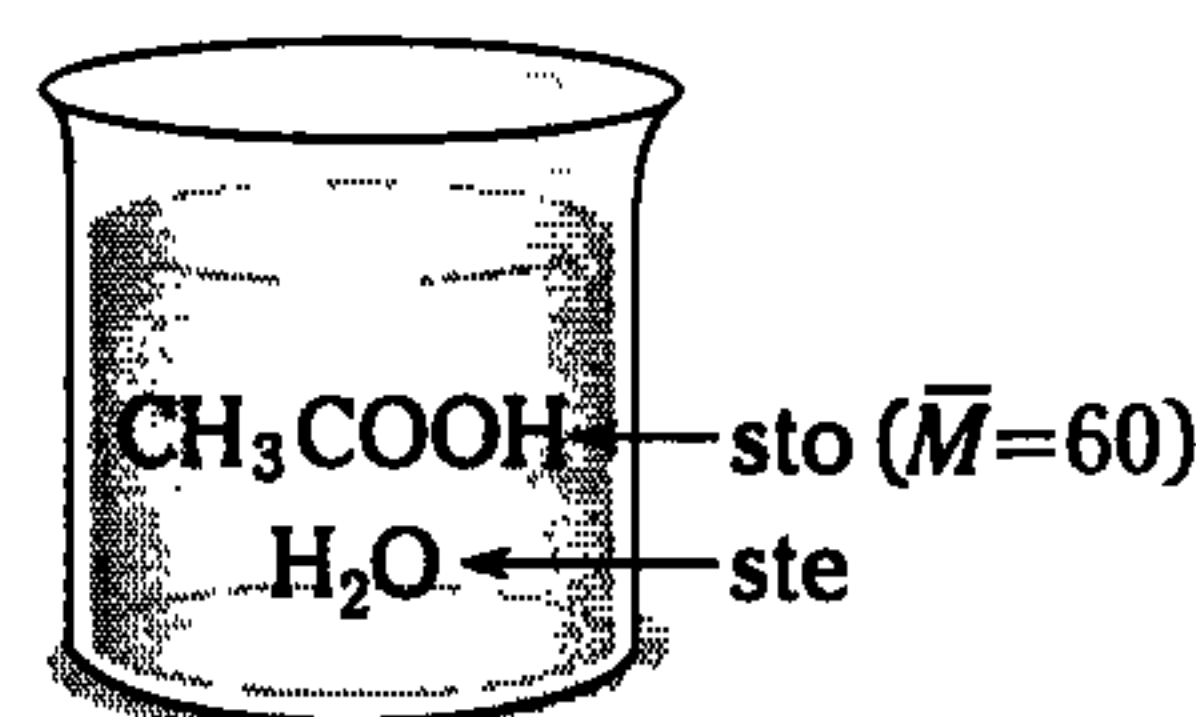
$$\% \alpha = \frac{10^{-3} M}{\left(\frac{1}{30} M\right)} \times 100\%$$

$$\% \alpha = 3\%$$

Problema 14

El pH de una solución de ácido acético (vinagre) es 2,45 y su densidad es 1,09 g/mL. Calcule el porcentaje en masa del soluto en la solución.

$$\text{Datos: } K_a = 1,8 \times 10^{-5}; \log 3,55 = 0,55$$

Resolución

$$D_{\text{sol}} = 1,09 \text{ g/mL}$$

$$\%W_{\text{CH}_3\text{COOH}} = ?$$

Relación entre la concentración molar (C) y el $\%W_{\text{CH}_3\text{COOH}}$

$$C = \frac{10 D_{\text{sol}} (\%W_{\text{CH}_3\text{COOH}})}{\bar{M}_{\text{CH}_3\text{COOH}}} \quad (I)$$

La concentración molar (C) de la solución se determina considerando la ionización del ácido acético.



Inicio	C	0	0
Cambio	$-x M$	$+x M$	$+x M$
Equilibrio	$(C-x) M$	$x M$	$x M$

x es la cantidad de ácido ionizado.

Como se conoce el pH de la solución, se determina la $[H^+]$.

$$[H^+] = x = 10^{-pH}$$

reemplazando se tiene

$$x = 10^{-2,45}$$

luego,

$$x = 10^{0,55} \times 10^{-3} M$$

entonces

$$x = 3,55 \times 10^{-3} M$$

En el equilibrio

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

$$1,8 \times 10^{-5} = \frac{(x)(x)}{(C - x)}$$

Reemplazando el valor de x

$$C = \frac{(3,55 \times 10^{-3})^2}{1,8 \times 10^{-5}} = 0,70 \text{ M}$$

Finalmente en (I)

$$0,70 = \frac{10 \times 1,09 \times (\%W_{\text{CH}_3\text{COOH}})}{60}$$

$$\%W_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 3,85\%$$

Problema 15

Se mezclan

- 1 L de HNO_3 1,8 M
- 0,5 L de H_2SO_4 0,2 M
- 18,5 L de agua destilada

¿Cuál es el pOH de la solución resultante a 25 °C?

Resolución

Como la solución resultante tiene carácter ácido, en primer lugar se debe calcular la concentración del H^+ , a partir de ella se calculará el pH y luego el pOH mediante

$$pOH = 14 - pH \quad (I)$$

El número de moles de HNO_3 está dado por

$$n_{\text{HNO}_3} = MV = 1,8 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \times 1 \text{ L} = 1,8 \text{ mol}$$

Como el HNO_3 es un ácido fuerte se cumple

$$n_{\text{H}^+} = n_{\text{HNO}_3} = 1,8 \text{ mol}$$

El número de moles del H_2SO_4 está dado por

$$n_{\text{H}_2\text{SO}_4} = MV = 0,2 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \times 0,5 \text{ L} = 0,1 \text{ mol}$$

Como el H_2SO_4 es un ácido fuerte se cumple

$$n_{\text{H}^+} = 2n_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 2 \times 0,1 \text{ mol} = 0,2 \text{ mol}$$

En la solución resultante, el número de moles totales del ion H^+ será

$$(n_{\text{H}^+})_t = 1,8 \text{ mol} + 0,2 \text{ mol} = 2,0 \text{ mol}$$

El volumen de la solución resultante es

$$V_t = 1 \text{ L} + 0,5 \text{ L} + 18,5 \text{ L} + 18,5 \text{ L} = 20 \text{ L}$$

$$[\text{H}^+]_{\text{final}} = \frac{2,0 \text{ mol}}{20 \text{ L}} = 0,1 \text{ M}$$

$$pH = -\log 0,1 = 1$$

Reemplazando en (I)

$$pOH = 14 - 1 = 13$$

Problema 16

Calcule el pH de la solución que se obtiene al mezclar 100 mL de HNO_3 0,6 M; 100 mL de H_2SO_4 0,2 M y 300 mL de NaOH 0,5 N.

Resolución

Cuando se mezcla un ácido con una base, se neutralizan. Para determinar el carácter que tendrá la solución resultante se debe calcular el #Eq-g tanto para el ácido como para la base.

Para el HNO_3 ($\theta = 1$)

$$\#Eq\text{-g } \text{HNO}_3 = NV = (1 \times 0,6) \times 0,1 = 0,06 \text{ Eq-g}$$

Para el H_2SO_4 ($\theta = 2$)

$$\#Eq\text{-g } \text{H}_2\text{SO}_4 = NV = (2 \times 0,2) \times 0,1 = 0,04 \text{ Eq-g}$$

El #Eq-g totales de los ácidos estará dado por la suma.

$$\#Eq\text{-g (ácido)} = 0,06 + 0,04 = 0,10 \text{ Eq-g}$$

Para el NaOH ($\theta = 1$)

$$\#Eq\text{-g (base)} = NV = 0,5 \times 0,3 = 0,15 \text{ Eq-g}$$

Se observa que

$$\#Eq-g(\text{ácido}) < \#Eq-g(\text{base})$$

lo cual implica que la solución resultante tiene carácter básico. El $\#Eq-g$ de NaOH en exceso será

$$\#Eq-g \text{ NaOH} = 0,15 - 0,10 = 0,05 \text{ Eq-g}$$

Esta cantidad está disuelta en un volumen total de 500 mL.

La concentración del NaOH en exceso está dada por

$$N = \frac{0,05 \text{ Eq-g}}{0,50 \text{ L}} = 0,10 \text{ Eq-g/L}$$

Para el NaOH, la normalidad y molaridad son numéricamente iguales.

$$M = 0,10 \text{ mol/L}$$

Como el NaOH es un electrolito fuerte, se cumple

$$[\text{NaOH}] = [\text{OH}^-] = 0,10 \text{ M}$$

$$pOH = -\log 10^{-1} = 1$$

$$\therefore pH = 14 - 1 = 13$$

Problema 17

En relación a la hidrólisis

- I. Es la reacción de los iones de una sal con el agua.
- II. Solo los iones de la sal considerados fuertes son los que reaccionan con el agua.
- III. Todos los cationes de los metales de transición son considerados débiles, por lo cual no se hidrolizan.
- IV. Las sales utilizadas como fertilizantes para los terrenos de cultivo tienen carácter ácido.

¿Qué proposiciones son correctas?

Resolución

Analicemos cada proposición.

I. CORRECTA

Una sal es un compuesto iónico que al ser disuelto en agua puede formar una solución ácida, básica o neutra por la reacción o no de sus iones con el agua.

II. CORRECTA

Son los iones provenientes de ácido o base débil los que reaccionan con el agua ya que son conjugados fuertes.

III. INCORRECTA

Los iones de metales de transición son ácidos conjugados fuertes, por lo cual sufrirán el proceso de hidrólisis.

IV. CORRECTA

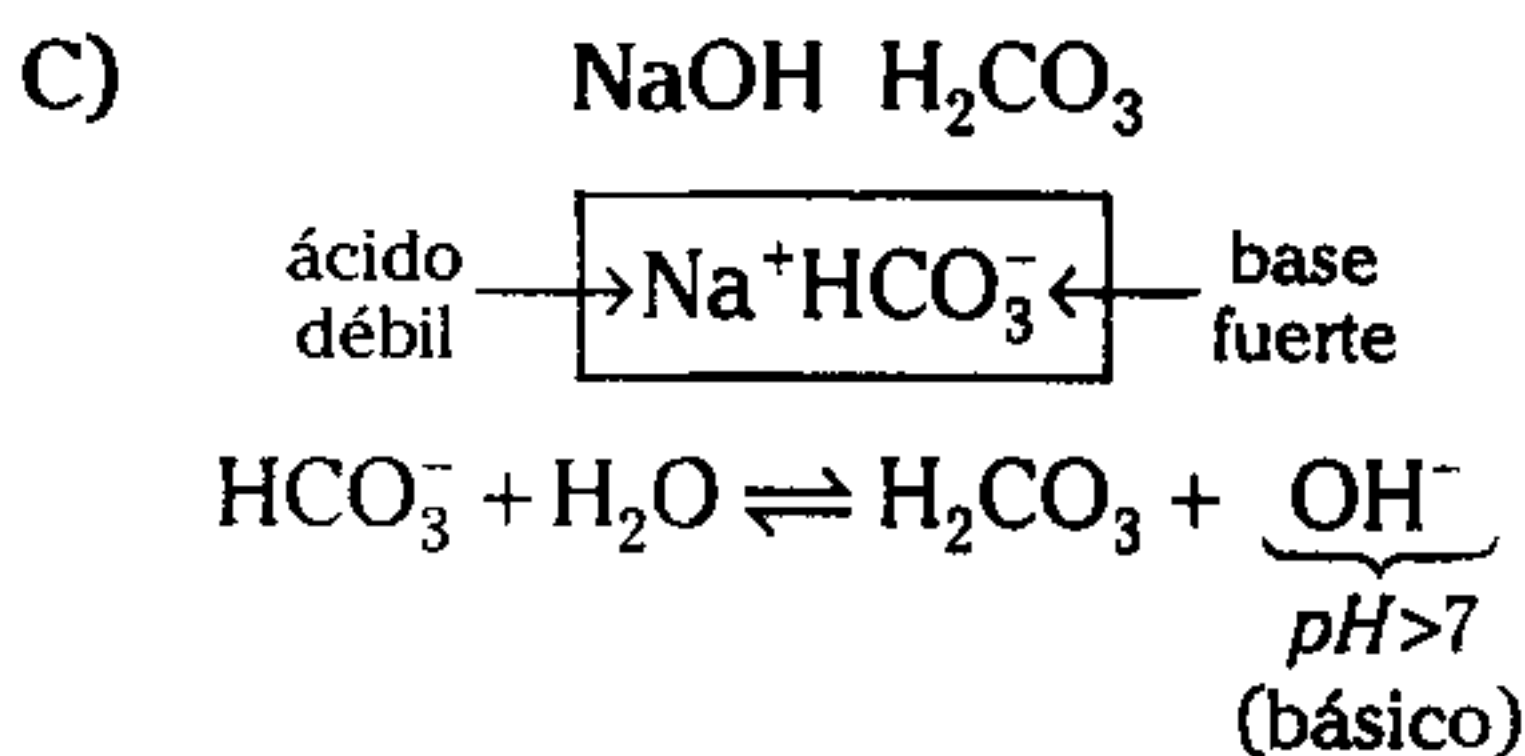
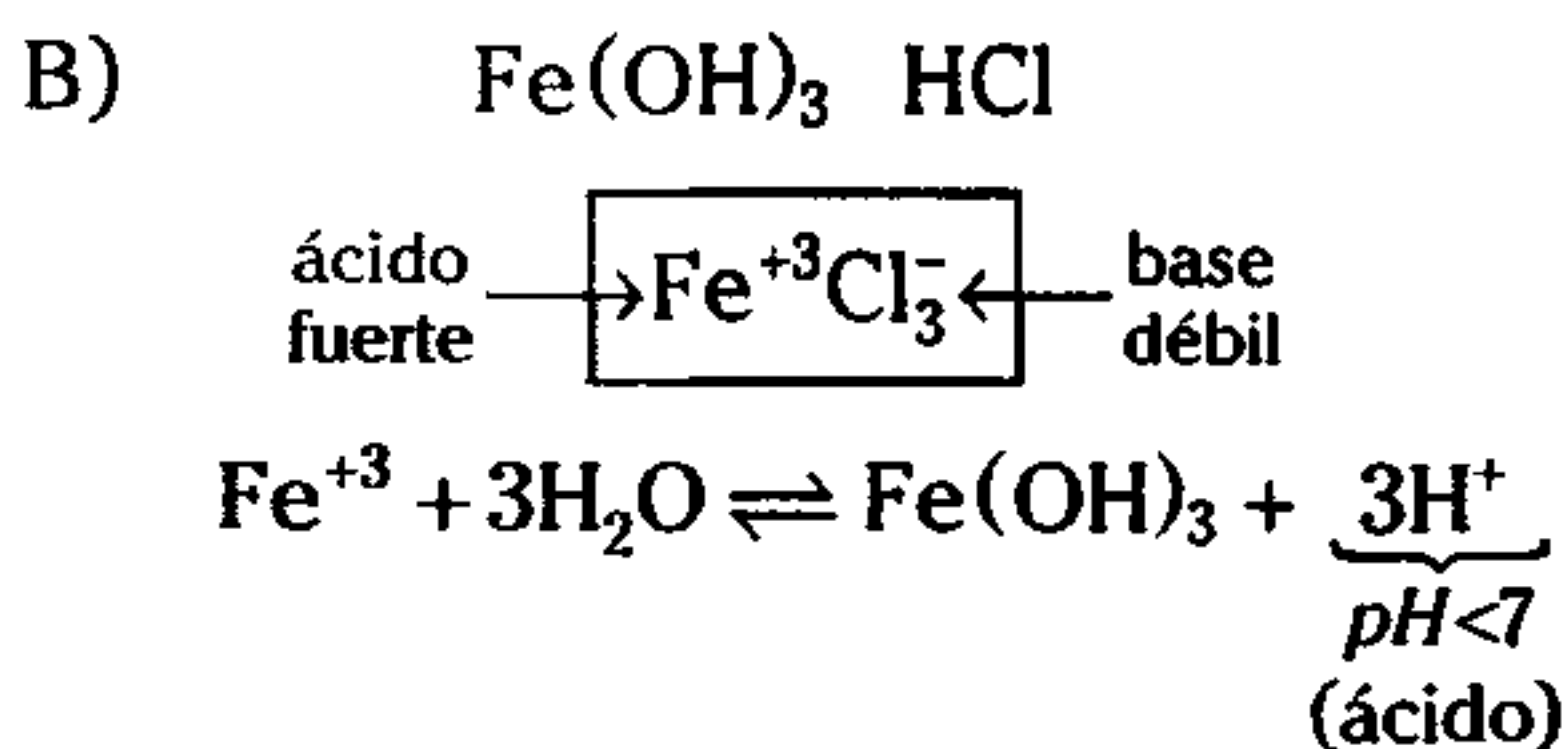
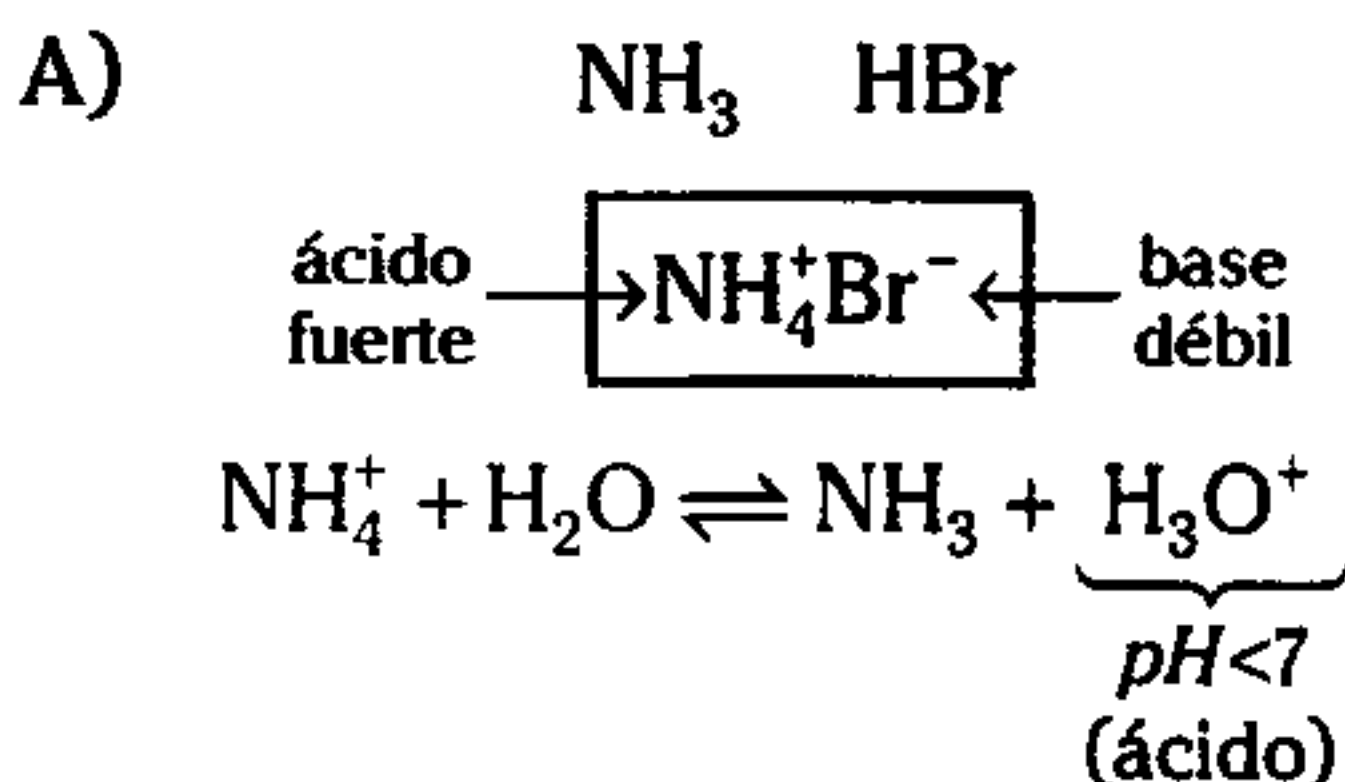
Los fertilizantes son sales de fósforo (fosfatos), nitrógeno (nitratos), etc. que presentan carácter ácido, por lo cual cuando se utilizan en forma excesiva los terrenos de cultivo se acidifican.

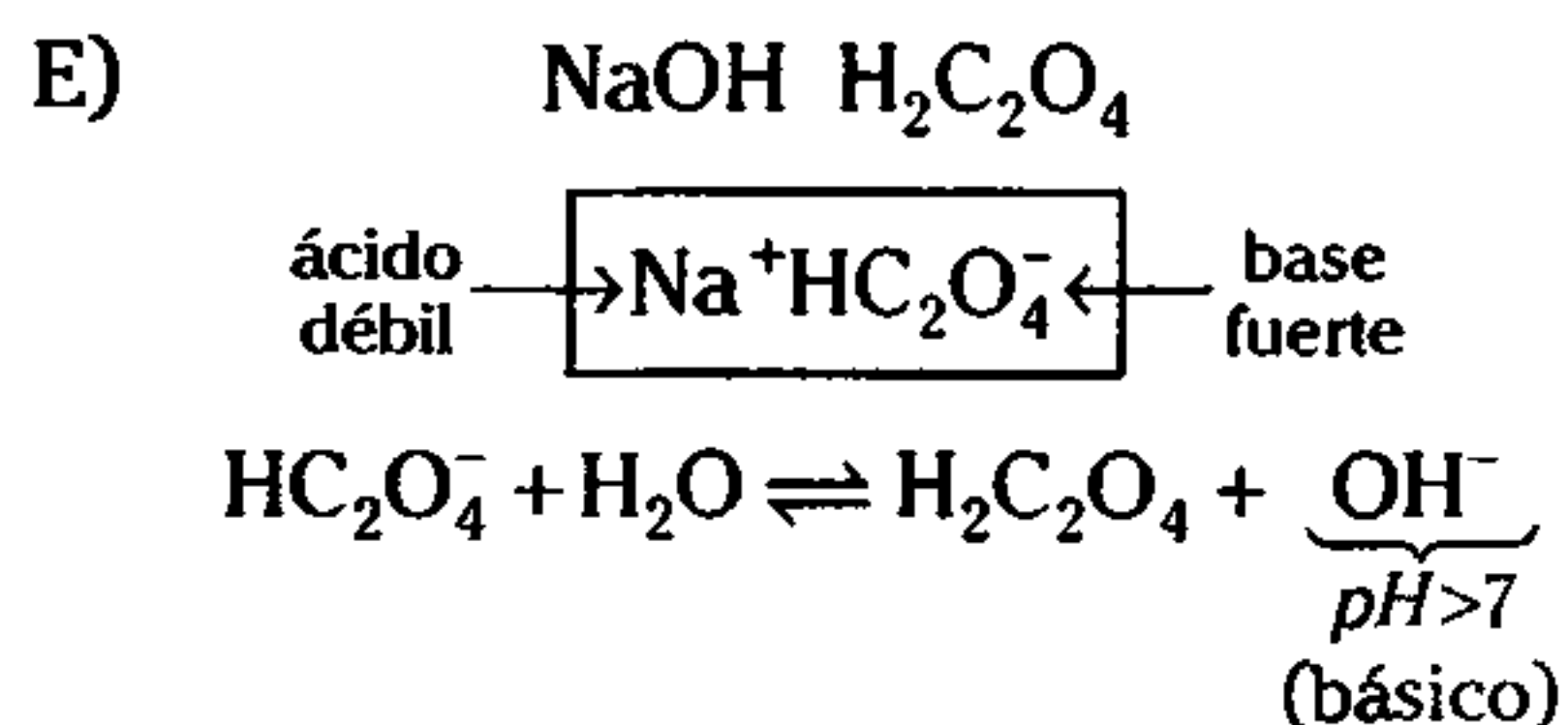
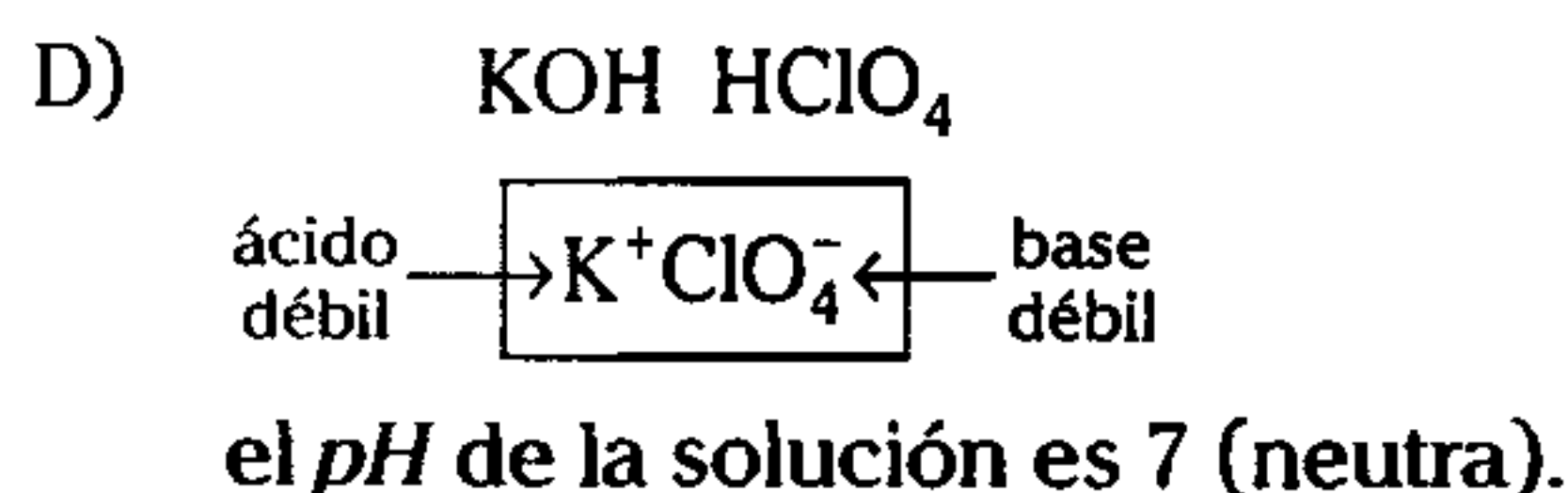
Problema 18

Diga si las soluciones acuosas de los compuestos siguientes son ácidas, básicas o neutras.

- A) NH_4Br B) FeCl_3 C) Na_2CO_3
D) KClO_4 E) NaHC_2O_4

Resolución





Problema 19

Se tiene una solución de acetato de sodio, CH_3COONa 0,001 M. ¿Cuál será el color del papel de tornasol universal si se sumerge en esta solución? $K_a = 1,8 \times 10^{-5}$, $\log 7,45 = 0,87$

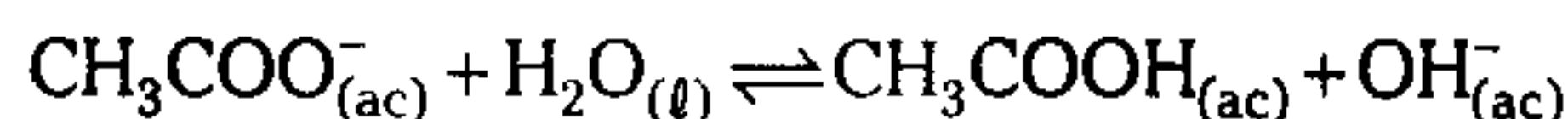
Rango de pH	0	3	5	7	8	14
Color	rojo	naranja	amarillo	violeta	azul	

Resolución

Para determinar el color del papel de tornasol se debe calcular el pH de la solución de CH_3COONa . El acetato de sodio, CH_3COONa , proviene de

- CH_3COOH : ácido débil
- NaOH : base fuerte

Luego, el ion acetato, CH_3COO^- se hidroliza ya que es un conjugado fuerte.



$[\]_i$	0,001 M	—		0	0
$[\]_{\text{hid}}$	x	—		0	0
$[\]_f$	0	—		x	x
Eq	(0,001 - x)	—		x	x

La expresión de la constante de hidrólisis es

$$K_h = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$

$$\frac{K_w}{K_a} = \frac{(x)(x)}{(0,001 - x)} = \frac{10^{-14}}{1,8 \times 10^{-5}}$$

$$x = [\text{OH}^-] = 7,45 \times 10^{-7} \text{ M}$$

Calculamos el pOH

$$\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-] = -\log 7,45 \times 10^{-7}$$

$$\text{pOH} = -\log(0,87 - 7) = 6,13$$

Finalmente

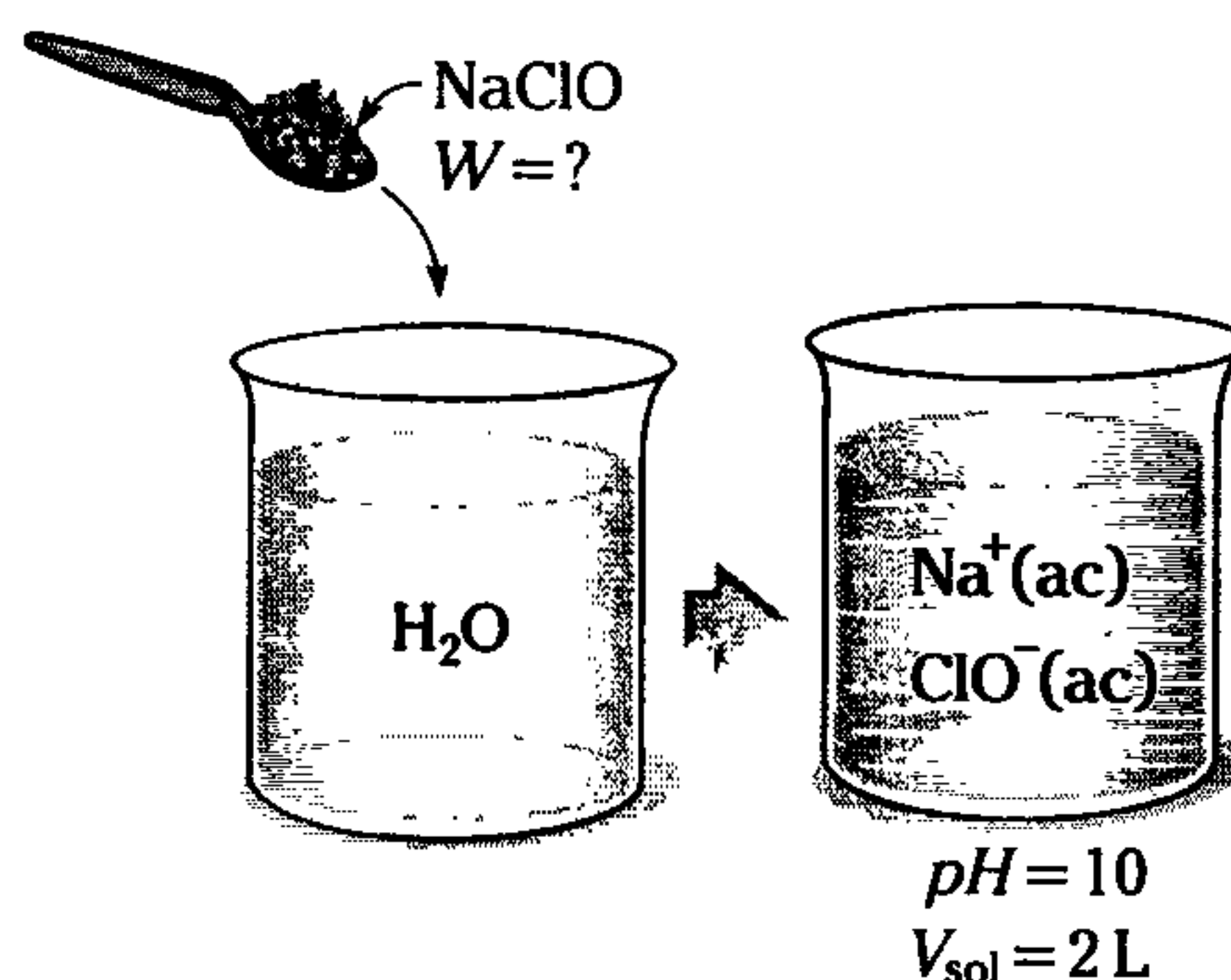
$$\text{pH} = 14 - 6,13 = 7,87$$

Luego, el papel tornasol es de color violeta.

Problema 20

Se prepara 2 L de una solución de hipoclorito de sodio, NaClO . ¿Qué masa de soluto contiene si el pH de la solución es 10? Dato: $K_a = 3 \cdot 10^{-8}$ a 25 °C

Resolución

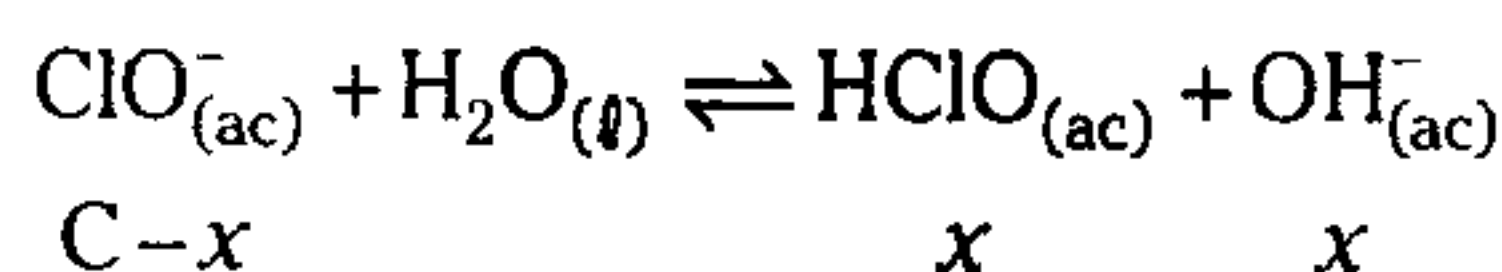


El NaClO es un compuesto iónico, luego, al ser disuelto en agua se disocia en sus iones (Na^+ y ClO^-). El ClO^- proviene de un ácido débil HClO , luego es una base conjugada fuerte, por lo tanto se hidroliza.

Suponemos que la concentración inicial de la sal es C, entonces

$$[\text{ClO}^-] = [\text{Na}^+] = C$$

La hidrólisis del ClO^- en el equilibrio está dado por



La expresión de la constante de hidrólisis es

$$K_h \frac{K_w}{K_a} = \frac{[\text{HClO}][\text{OH}^-]}{[\text{ClO}^-]}$$

reemplazando

$$\frac{10^{-14}}{3 \times 10^{-8}} = \frac{(x)(x)}{C - x} \quad (I)$$

calculamos $[\text{OH}^-]$ ya que se conoce el pH de la solución

por dato

$$pH = 10 \Rightarrow pOH = 4$$

luego,

$$pOH = -\log x = 4$$

$$x[\text{OH}^-] = 10^{-4} M$$

reemplazando en (I)

$$\frac{10^{-14}}{3 \times 10^{-8}} = \frac{(10^{-4})(10^{-4})}{C - 10^{-4}}$$

$$C = [\text{NaClO}] = 0,03 M$$

Calculamos la masa de NaClO , (W_{NaClO})

$$C = \frac{W_{\text{NaClO}}}{PF_{\text{NaClO}} \times V}$$

$$0,03 \frac{\text{mol}}{\text{L}} = \frac{W_{\text{NaClO}}}{74,5 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \times 2 \text{ L}}$$

$$W_{\text{NaClO}} = 4,47 \text{ g}$$

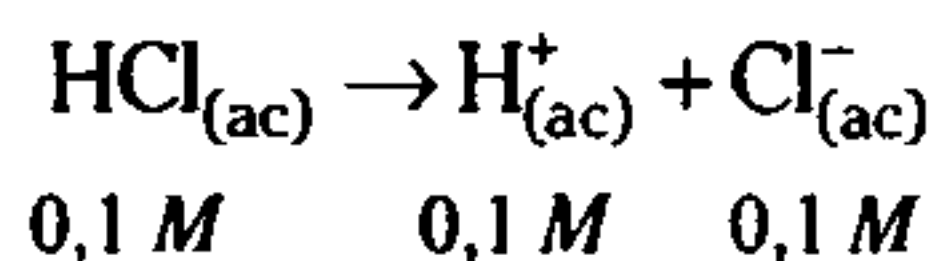
Problema 21

Calcule la concentración del ion NO_2^- en una solución formada por 0,1 mol de HCl y 0,2 mol de HNO_2 . El volumen de la solución es 1 L.

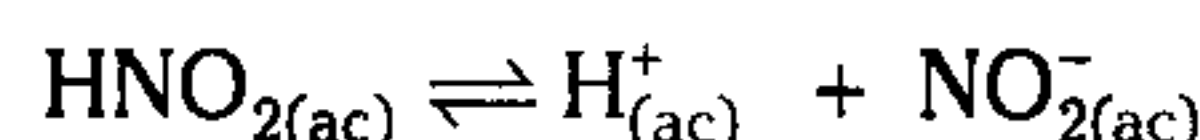
Dato: $K_a(\text{HNO}_2) = 4,5 \times 10^{-4}$

Resolución

El HCl es un ácido fuerte, luego se ioniza totalmente.



El HNO_2 es un ácido débil, luego se ioniza parcialmente.



[] _{inicio}	0,2 M	0,1 M	0
[] _{ionizada}	x M	0	0
[] _{formada}	0	x M	x M
Equilibrio	0,2 - x	0,1 + x	x M

La concentración inicial del H^+ es 0,1 M ya que esta proviene del HCl .

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{NO}_2^-]}{[\text{HNO}_2]}$$

Como K_a es muy pequeña, entonces x también lo será, por lo que se desprecia respecto a 0,1 M y 0,2 M.

$$4,5 \times 10^{-4} = \frac{(0,1 + x)x}{(0,2 - x)}$$

Resolviendo

$$x = [\text{NO}_2^-] = 9 \times 10^{-4} M$$

Problema 22

Indique verdadero (V) o falso (F), según corresponda, respecto a las soluciones buffer.

- I. Es una disolución formada por un ácido o base fuerte y su ion conjugado.
- II. Son disoluciones que pueden mantener casi constante el pH de un sistema.
- III. La sangre contiene varios sistemas amortiguadores para mantener su pH casi constante, por lo que el transporte del oxígeno se desarrolla con normalidad.
- IV. Una solución amortiguadora es un caso del efecto del ion común.

Resolución**I. FALSO**

Un sistema amortiguador o tampón está constituido por un electrolito débil (ácido o base débil) y su ion conjugado (base o ácido conjugado).

II. VERDADERO

Cuando se adiciona un ácido fuerte, la base presente en el buffer lo amortigua mientras que cuando se adiciona una base fuerte, el ácido presente en el buffer lo amortigua. Es por ello que el pH de estas soluciones no varía en forma brusca.

III. VERDADERO

El pH del plasma sanguíneo se mantiene a 7,4 por medio de varios sistemas amortiguadores, siendo los más importantes HCO_3^-/H_2CO_3 y $HPO_4^-/H_2PO_4^-$. La hemoglobina bajo estas condiciones facilita el transporte del oxígeno.

IV. VERDADERO

En un sistema amortiguador se tiene un electrolito débil y un electrolito fuerte (sal), este último trae un ion que es común con el electrolito débil.

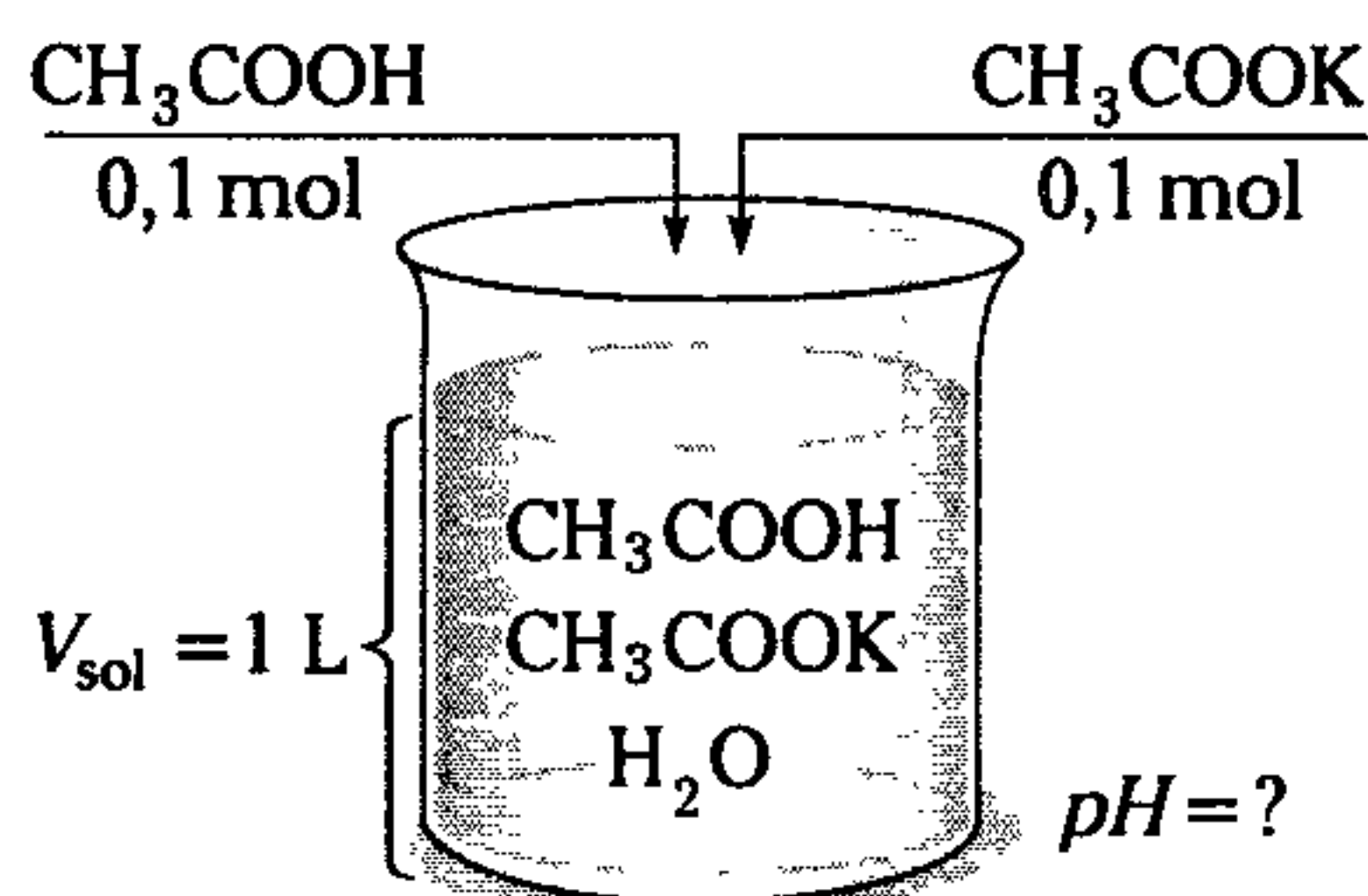
Problema 23

Se prepara un litro de solución mezclando 0,1 mol de CH_3COOH y 0,1 mol de CH_3COOK . Si a esta solución añadimos 0,01 mol de KOH ¿cuál es la variación del pH ?

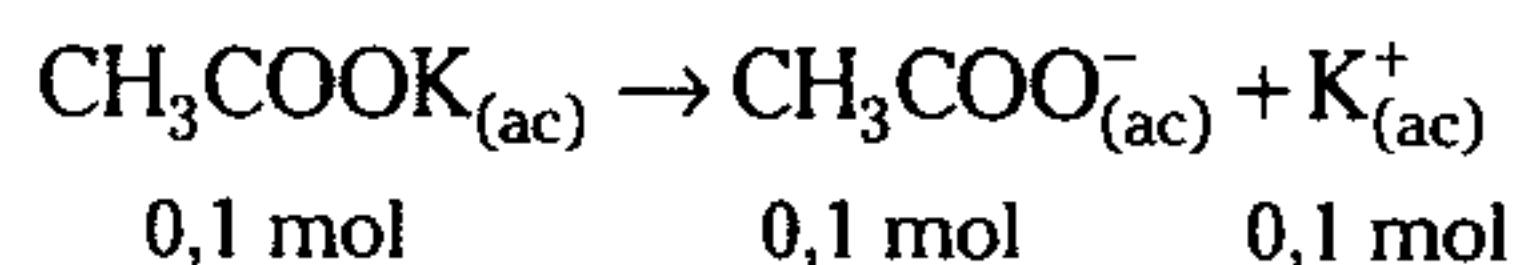
$$K_a = 1,8 \times 10^{-5}; \log 1,8 = 0,26; \log 1,47 = 0,17$$

Resolución

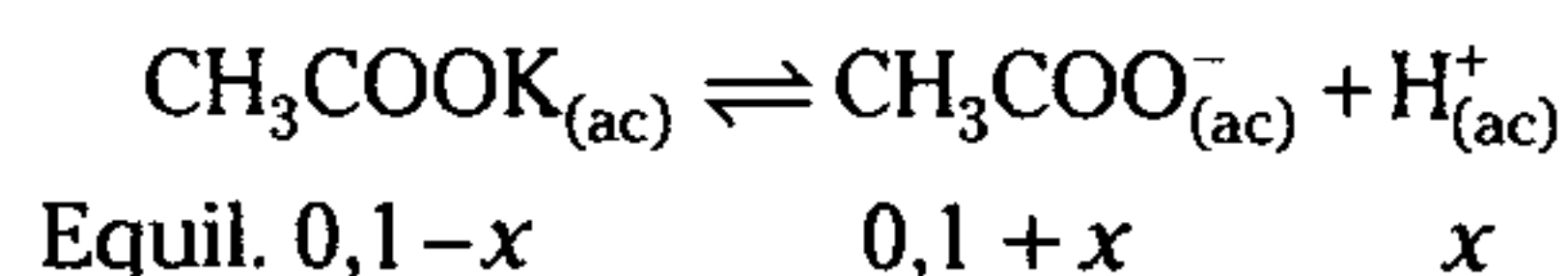
Primero calculamos el pH de la solución amortiguadora ácida.



El acetato de potasio, CH_3COOK , es un electrolito fuerte, es por ello que en agua estará disociado por completo según



El ácido acético es un electrolito débil, su ionización está representada por



$$K_a = \frac{[CH_3COO^-][H^+]}{[CH_3COOH]}$$

$$1,8 \times 10^{-5} = \frac{(0,1 + x)(x)}{(0,1 - x)}$$

Resolviendo

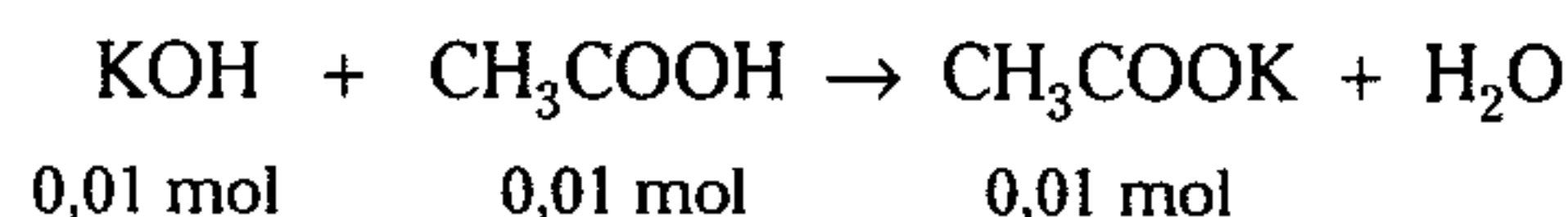
$$x = [H^+] = 1,8 \times 10^{-5} M$$

Luego,

$$pH = -\log 1,8 \times 10^{-5} = -(\log 1,8 + \log 10^{-5})$$

$$pH = -(0,26 - 5) = 4,74$$

Al añadir 0,01 mol de KOH que es una base fuerte, este reacciona con el CH_3COOH .



por lo cual las concentraciones del CH_3COOH y CH_3COO^- cambian.

$$[CH_3COOH] = 0,1 - 0,01 = 0,09 \text{ mol}$$

$$[CH_3COO^-] = 0,1 + 0,01 = 0,11 \text{ mol}$$

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-][H^+]}{[CH_3COOH]}$$

$$1,8 \times 10^{-5} = \frac{(0,11)[H^+]}{(0,09)}$$

resolviendo $[H^+] = 1,47 \times 10^{-5} M$

$$pH = -\log 1,47 \times 10^{-5} = 4,83$$

luego

$$\Delta pH = 4,83 - 4,74 = 0,09$$

Esto implica que al adicionar una base fuerte, el pH del buffer no se altera en forma brusca.

Problema 24

Al mezclar 500 mL de CH_3COOH 0,2 M con 100 mL de NaOH 0,5 M; ¿cuál es el pH de la solución resultante? Dato: $K_a = 1,8 \times 10^{-5}$

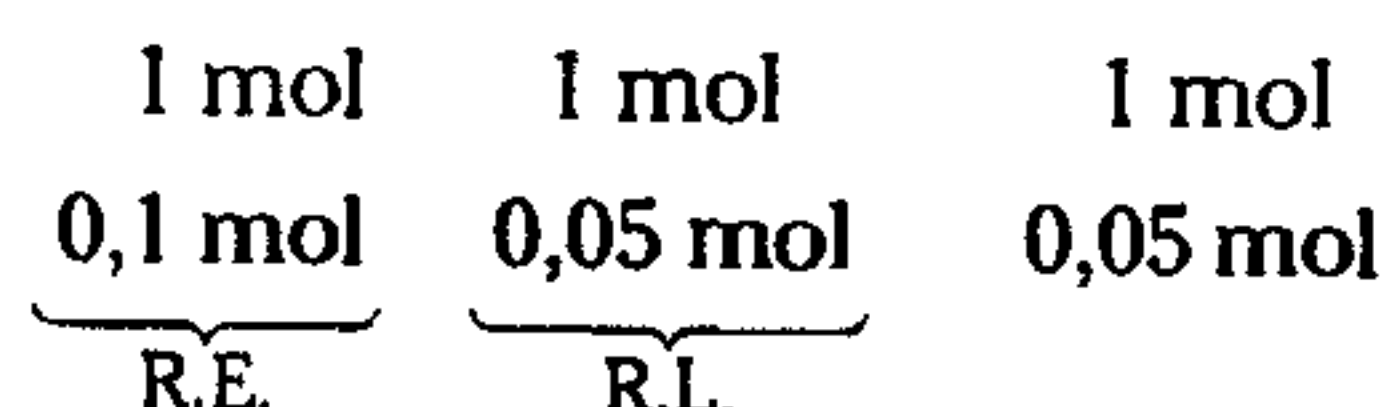
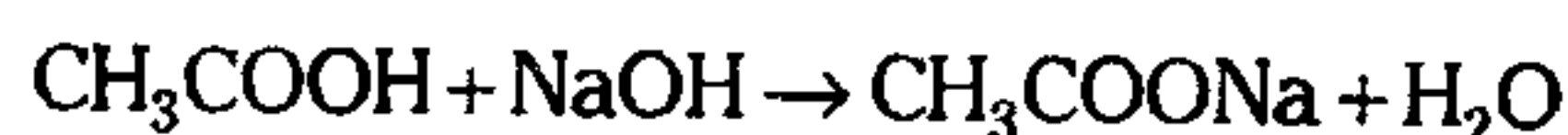
Resolución

Calculamos las moles de los reactantes.

$$n_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 0,2 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \times 0,5 \text{ L} = 0,1 \text{ mol}$$

$$n_{\text{NaOH}} = 0,5 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \times 0,1 \text{ L} = 0,05 \text{ mol}$$

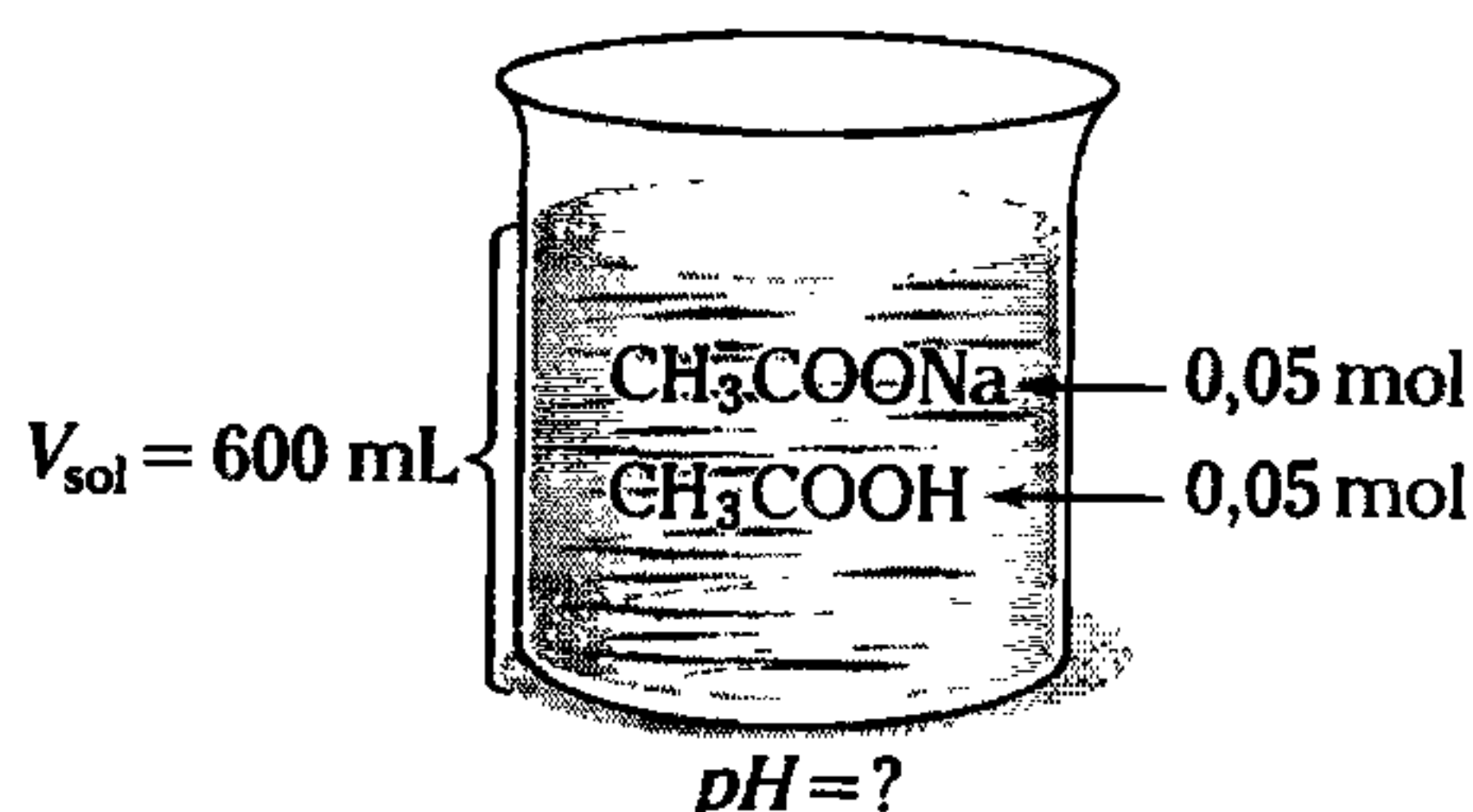
En la reacción de neutralización



La cantidad en exceso de CH_3COOH será

$$n_{\text{CH}_3\text{COOH}(\text{exceso})} = 0,10 \text{ mol} - 0,05 \text{ mol} = 0,05 \text{ mol}$$

Al finalizar la reacción se tiene 0,05 mol de CH_3COOH 0,05 mol de CH_3COONa en 600 mL de solución acuosa, lo cual constituye un sistema buffer.



Calculamos el pH de la solución amortiguadora con la ecuación de Henderson-Hasselbach.

$$\text{pH} = -\log K_a + \log \frac{[\text{sal}]}{[\text{ácido}]}$$

$$\text{pH} = -\log 1,8 \times 10^{-5} + \log \frac{\left(\frac{0,05 \text{ mol}}{0,6 \text{ L}} \right)}{\left(\frac{0,05 \text{ mol}}{0,6 \text{ L}} \right)}$$

$$\text{pH} = 4,74$$

Problema 25

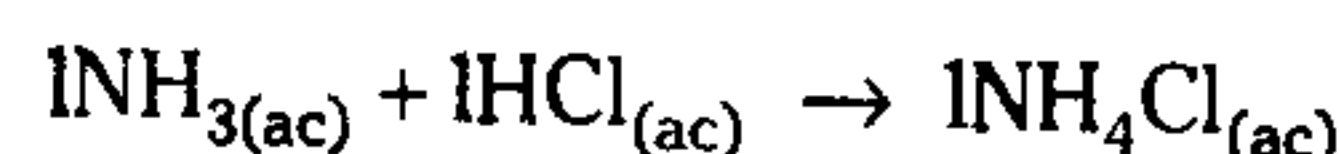
Se tienen dos balones de igual capacidad, uno de ellos contiene $\text{NH}_3(\text{g})$ a 1,2 atm y el otro contiene $\text{HCl}(\text{g})$ a 0,4 atm. Si ambos gases se hacen burbujear en agua, ¿cuál es el pH de la solución resultante? Considere que ambos gases tienen la misma temperatura. Dato: $K_b = 1,8 \times 10^{-5}$

Resolución

Con la ecuación universal calculamos las moles de los gases que se combinan.

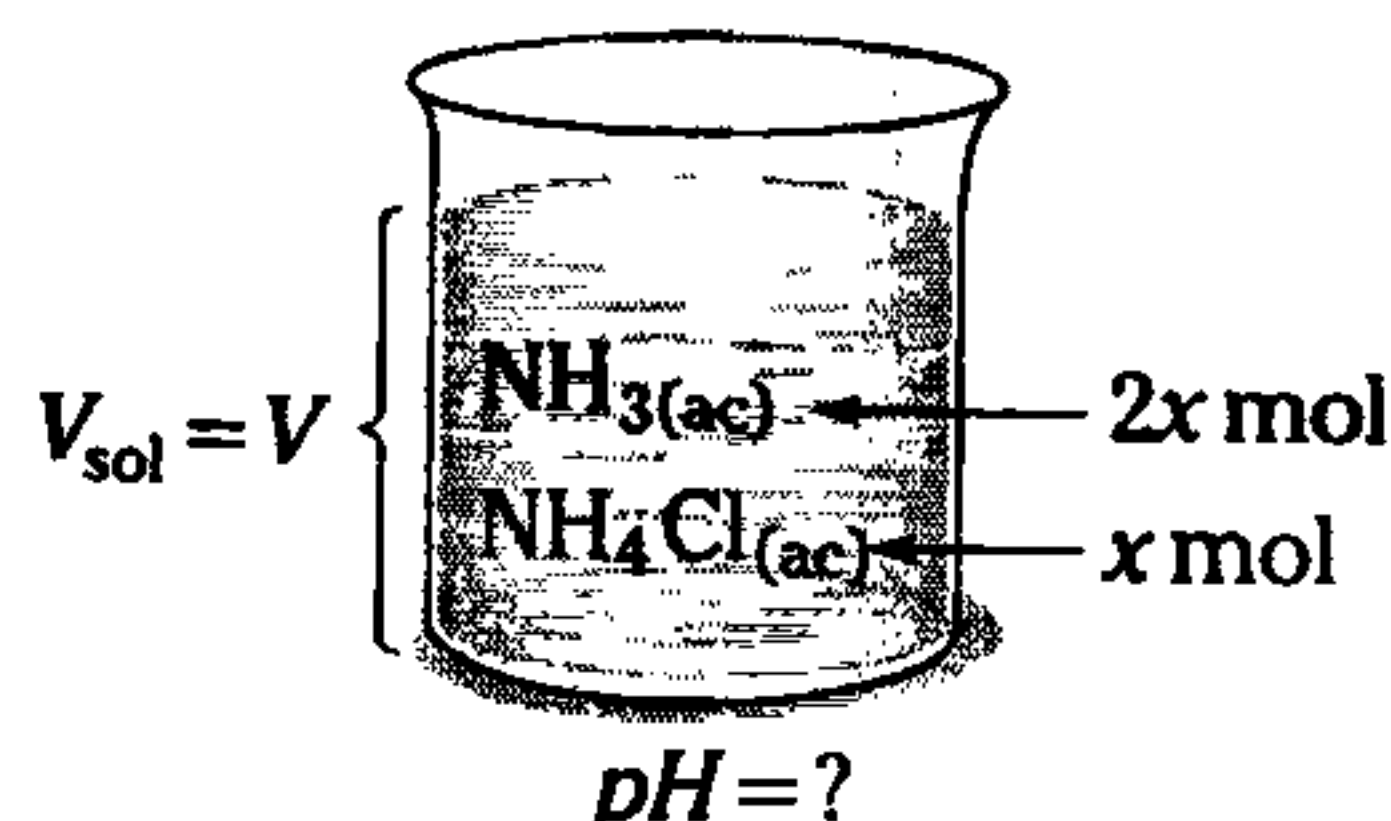
$$\left. \begin{aligned} n_{\text{NH}_3} &= \frac{PV}{RT} = \frac{1,2V}{RT} \\ n_{\text{HCl}} &= \frac{PV}{RT} = \frac{0,4V}{RT} \end{aligned} \right\} \frac{n_{\text{NH}_3}}{n_{\text{HCl}}} = \frac{3x}{x}$$

La reacción entre el NH_3 y HCl es



Inicio	3x mol	x mol	0
Cambio	- x mol	- x mol	+ x mol
Final	2x mol	0 mol	x mol

Como al final queda NH_3 y NH_4Cl en disolución acuosa, concluimos que la mezcla formada resulta una solución amortiguadora básica.



Como es una solución amortiguadora básica calculamos su pOH con la ecuación de Henderson-Hasselbach.

$$\text{pOH} = \text{p}K_b + \log \frac{[\text{sal}]}{[\text{base}]}$$

$$\text{pOH} = -\log 1,8 \times 10^{-5} + \log \frac{\left(\frac{x}{V} \right)}{\left(\frac{2x}{V} \right)}$$

$$\text{pOH} = 4,74 - 0,3 = 4,44$$

$$\text{Luego, } \text{pH} = 14 - 4,44 = 9,56$$

Problemas Propuestos

1. Con relación al equilibrio iónico, indique la veracidad (V) o falsedad (F) de las proposiciones.

- Se manifiesta en las soluciones en fase líquida de sustancias electrovalentes y covalentes consideradas electrolitos débiles.
- La constante de acidez, K_a , depende de la concentración inicial del ácido.
- Este tipo de equilibrio solo se alcanza en sistemas cuyo solvente es el agua.
- Si la constante de ionización tiene un valor muy pequeño, el porcentaje de ionización del electrolito es alto.

A) VVFF B) VFFF C) FFVV
D) FVFF E) FVFF

2. Se tienen las siguientes soluciones y sus respectivas constantes de ionización a 25 °C.

Soluciones	K_i
Amoniaco NH_3 0,1 M	$1,8 \times 10^{-5}$
Anilina $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ 0,1 M	$4,3 \times 10^{-10}$
Dimetilamina $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ 0,1 M	$5,4 \times 10^{-4}$
Hidroxilamina HONH_2 0,1 M	$1,1 \times 10^{-8}$
Hidracina N_2H_4 0,1 M	$1,3 \times 10^{-6}$

Indique

- La solución que presenta mayor concentración molar de iones H^+ .
- La solución que presenta mayor grado de ionización.

A) NH_3 y HONH_2
B) $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ y NH_3
C) N_2H_4 y OHNH_2
D) $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ y NH_3
E) $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ y $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$

3. Se tiene una disolución acuosa 0,1 molar de ácido bromoso HBrO_2 a 25 °C. Si su constante de ionización es $1,2 \cdot 10^{-5}$, calcule el porcentaje de ionización de dicho ácido.

A) 0,3% B) 0,5% C) 1,1%
D) 3,5% E) 2,2%

4. ¿A qué volumen debe ser diluido un litro de disolución de un ácido débil (HA) para obtener una solución cuya concentración de iones hidrógeno H^+ sea la mitad de la disolución inicial?

A) 2 L B) 2,8 L C) 3 L
D) 4 L E) 1,4 L

5. Calcule la concentración molar del ion sulfuro (S^{2-}) en una disolución 0,1 M de ácido sulfhídrico H_2S a 25 °C.

Dato: $K_{a1} = 1 \cdot 10^{-7}$ y $K_{a2} = 1,2 \cdot 10^{-13}$ a 25 °C

A) $1,2 \times 10^{-8}$ B) $1,2 \times 10^{-13}$ C) $3,5 \times 10^{-9}$
D) $2,4 \times 10^{-10}$ E) $4,2 \times 10^{-7}$

6. Respecto al agua y a la constante de su producto iónico,

- Se le considera un electrolito muy débil, por lo cual conduce muy mal la corriente eléctrica.
 - El agua caliente conduce mejor la corriente eléctrica que el agua fría, debido a su mayor ionización.
 - A 25 °C el valor de pK_w es $1,0 \cdot 10^{-14}$.
 - Al protonarse la molécula de agua se produce una reacción ácido-base de G.N. Lewis.
- ¿qué proposiciones son correctas?

A) I y II B) II y III C) I, II y IV
D) III y IV E) II, III y IV

7. Se tienen las siguientes muestras con sus respectivos pH a 25 °C.

Muestra	pH
I. Leche	6,4
II. Clara de huevo	7,8
III. Agua carbonatada	3,9
IV. Leche de magnesia	10,5
V. Cerveza	4,3

Indique

- a. La muestra que presenta la mayor concentración de iones H^+ .
b. La muestra que presenta mayor carácter básico.

A) I y II B) II y IV C) V y IV
D) IV y II E) III y IV

8. El ácido ascórbico conocido como vitamina C es una sustancia importante en la formación y conservación del colágeno, proteína que sostiene muchas estructuras corporales, siendo muy importante en la formación de huesos y dientes.

Si la constante de acidez del ácido ascórbico es $5 \cdot 10^{-10}$ a 25 °C, calcule el pH de una solución acuosa de este ácido 0,6 M dado que se comporta como ácido monoprótico.

A) 2,26 B) 9,24 C) 4,76
D) 7,52 E) 5,06

9. A 25 mL de una disolución acuosa de ácido nítrico HNO_3 0,2 M se le añaden 25 mL de potasa cáustica $KOH_{(ac)}$ 0,1 M. Calcule el pH de la solución resultante a 25° C.

A) 1,3 B) 2,7 C) 12,7
D) 4,8 E) 11,3

10. Se analizó una muestra de vinagre (solución acuosa de ácido acético) con un potenciómetro digital y se determinó que su pH es 2,52 a 25 °C. ¿Cuál es la concentración normal de esta solución?

Dato: $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$ a 25 °C; $\log 3 = 0,48$

A) 0,33 B) 0,50 C) 0,61
D) 3,48 E) 1,61

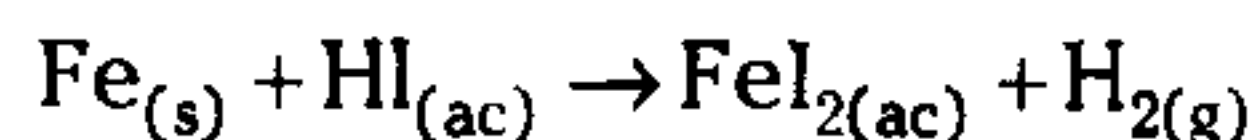
11. Una solución acuosa de ácido cloroso ($HClO_2$) se forma cuando se agrega agua destilada a cierta cantidad de dicho ácido que se encuentra en un matraz. Si la solución formada tiene una concentración 0,20 N determine

- a. El porcentaje de ionización.
b. El pH de la solución.

Dato: $K_a = 1,1 \cdot 10^{-2}$ a 25 °C; $\log 4,17 = 0,62$

$\% \alpha$	pH
A) 2,30	2,34
B) 20,85	1,38
C) 33,32	4,82
D) 21,10	5,63
E) 23,55	1,38

12. Se tienen 2 L de una solución de ácido yodhídrico (HI) cuyo pH es 2. Si se le agrega un trocito de hierro cuya masa es 0,28 g; ocurre la reacción



Indique verdadero (V) o falso (F).

- I. Se consume todo el hierro.
II. El pH del ácido remanente es 2,3.
III. Se consume todo el ácido y queda algo de hierro.

PA (Fe) = 56 uma

A) VVF B) VFV C) VVV
D) FVF E) FVV

13. 10 mL de ácido clorhídrico (HCl) 0,002 M se diluyen con agua destilada hasta formar un litro de solución. Si 10 mL de esta disolución se diluye hasta obtener un litro de disolución, calcule el potencial de hidrógeno de la solución final.

- A) 7,32 B) 6,52 C) 7,26
D) 4,24 E) 6,70

14. Se tiene una disolución de ácido butanoico $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$ cuya concentración molar es 0,2 M. Si a un litro de esta solución se le añaden 0,01 moles de ácido nítrico HNO_3 , ¿en qué porcentaje varió el grado de ionización del ácido butanoico? Dato: $K_a = 1,5 \cdot 10^{-5}$ a 25 °C

- A) Aumentó en 71,6%
B) Disminuyó en 45%
C) Aumentó en 56%
D) Disminuyó en 82,7%
E) Aumentó en 76%

15. Con relación al proceso de hidrólisis se puede afirmar que son correctos

- I. Es un proceso en donde una sal haloidea u oxisal reacciona con el agua.
- II. Una sal es un compuesto electrovalente que necesariamente es de carácter neutro.
- III. Solo participan en el proceso las sales que provienen de elementos representativos.
- IV. El CH_3COONa (0,1 M) tiene un mayor grado de hidrólisis que el $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COONa}$ (0,1 M).

- A) I y II B) II y IV C) II y III
D) I, II y III E) I

16. Si la constante de ionización del ácido benzoico $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ es $6 \cdot 10^{-5}$ a 25 °C, determine la constante de equilibrio para la reacción.



- A) $1,2 \cdot 10^{-7}$ B) $8,2 \cdot 10^{-8}$ C) $4,2 \cdot 10^{-9}$
D) $1,7 \cdot 10^{-10}$ E) $3,3 \cdot 10^{-11}$

17. Al disolver una sal en agua se obtiene una solución que puede ser ácida, básica o neutra. Indique el número de relaciones correctas al disolver las siguientes sales en agua.

Sal	Ácida	Básica	Neutra
KCN		×	
FeCl_3			×
CH_3COORb		×	
NH_4Cl	×		
Nal			×
KMnO_4	×		

- A) 1 B) 2 C) 3
D) 4 E) 5

18. Las constantes de ionización del ion bicarbonato HCO_3^- y del amoníaco NH_3 son $6 \cdot 10^{-11}$ y $1,8 \cdot 10^{-5}$ respectivamente a 25 °C. Calcule la constante de equilibrio de la reacción



- A) 4,81 B) 9,26 C) 6,28
D) 12,2 E) 8,16

19. La hidrólisis es un proceso químico reversible, es decir no se completa al 100%. Calcule el porcentaje de hidrólisis del soluto en una solución acuosa de cianuro de potasio 0,2 M. Dato: Para el HCN, $K_a = 5 \cdot 10^{-10}$

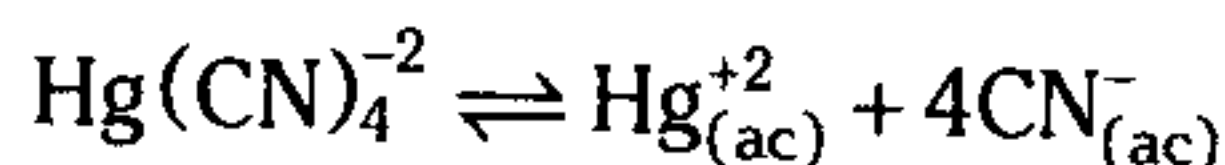
- A) 2% B) 1% C) 1,5%
D) 4,1% E) 5%

20. Si se conectan los electrodos de un potenciómetro a una disolución acuosa de acetato de sodio CH_3COONa a 0,1 M; ¿cuál es el valor de pH que indicará?

Dato: $K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,8 \cdot 10^{-5}$ a 25 °C

- A) 9,52 B) 7,25 C) 4,48
D) 6,42 E) 8,87

21. Dada la disociación del cianuro, potasio y mercurio (II)



Determine la concentración molar de los iones Hg^{+2} y CN^{-} , respectivamente, en una disolución 0,1 M de $\text{K}_2\text{Hg}(\text{CN})_4$.

Dato: $K_i(\text{K}_2\text{Hg}(\text{CN})_4) = 4 \times 10^{-42}$; $\log 1,1 = 0,04$

- A) $2,2 \times 10^{-7}$ y 8×10^{-7}
- B) $1,1 \times 10^{-9}$ y $4,4 \times 10^{-9}$
- C) $1,0 \times 10^{-5}$ y $1,0 \times 10^{-7}$
- D) $1,0 \times 10^{-8}$ y $4,0 \times 10^{-8}$
- E) $2,1 \times 10^{-5}$ y $4,2 \times 10^{-5}$

22. ¿Qué proposición es incorrecta respecto a las soluciones amortiguadoras?

- A) Es una disolución formada por electrolitos fuertes como son los ácidos, bases y sales.
- B) Se pueden clasificar como tampón ácido o básico.
- C) La relación de las concentraciones molares de sus componentes determina el pH de esta disolución.
- D) Cuando se añade un poco de base fuerte, el ácido conjugado presente en ella lo neutraliza.
- E) Un ejemplo de solución amortiguadora básica es el sistema $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}/\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$.

23. Se ha preparado una disolución amortiguadora bicarbonato/carbonato con una relación molar de sus componentes $\text{HCO}_3^{-}/\text{CO}_3^{2-}$ igual a 4. ¿Cuál es el pH de esta disolución?

Dato: $K(\text{HCO}_3^{-}) = 4,8 \times 10^{-11}$

- A) 4,28 B) 9,72 C) 8,62
- D) 5,38 E) 4,12

24. ¿Cuántos gramos de cloruro de amonio NH_4Cl habrá que añadir a 700 mL de una solución acuosa de amoníaco NH_3 0,25 M para obtener una solución tampón con pH igual a 9?

Dato: $K_b = 1,8 \cdot 10^{-5}$; $\text{PF}(\text{NH}_4\text{Cl}) = 53,5$

- A) 15,72 B) 19,01 C) 16,85
- D) 13,12 E) 14,34

25. Se desea preparar una solución buffer con un pH igual a 4,5 mezclando volúmenes apropiados de una solución de ácido acético CH_3COOH 0,25 N y otra disolución de acetato de sodio CH_3COONa 0,30 N de manera que al añadirle 5 mmol de HCl el pH de la solución buffer solo varíe en 0,2 unidades.

Calcule los volúmenes de las disoluciones del ácido y de la sal que se deben mezclar.

Dato: $K_a = 1,8 \times 10^{-5}$ a 25°C ; $\log 3,2 = 0,5$

CH_3COOH	CH_3COONa
A) 129,54 mL	30,60 mL
B) 30,60 mL	129,54 mL
C) 129,54 mL	61,44 mL
D) 133,33 mL	62,67 mL
E) 30,60 mL	136,54 mL

26. El rango de viraje del indicador colorimétrico, rojo de metilo se encuentra en el intervalo de pH de 4,2 a 6,3 siendo rojo en medio ácido y amarillo en medio básico. ¿Cuál será la mínima masa en gramos de acetato de potasio CH_3COOK ($\text{PF}=98$) que se debe añadir a 25 mL de ácido acético CH_3COOH 0,01 M para que el indicador vire al color amarillo?

Dato: $K_a = 1,8 \times 10^{-5}$ a 25°C

- A) 0,88 B) 1,2 C) 2,3
- D) 0,23 E) 3,45

Colección

Química

1 **B**

2 **E**

3 **C**

4 **D**

5 **B**

6 **C**

7 **E**

8 **C**

9 **A**

10 **B**

11 **B**

12 **A**

13 **B**

14 **D**

15 **E**

16 **D**

17 **D**

18 **B**

19 **B**

20 **E**

21 **B**

22 **A**

23 **B**

24 **C**

25 **D**

26 **A**

Claves